

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 7月25日
Date of Application:

出願番号 特願2003-279955
Application Number:

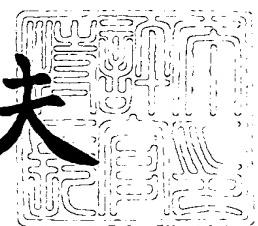
[ST. 10/C] : [JP2003-279955]

出願人 ソニー株式会社
Applicant(s):

2003年 8月15日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3066757

【書類名】 特許願
【整理番号】 0390378210
【提出日】 平成15年 7月25日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 H01L 29/28
C07D487/22

【発明者】
【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
【氏名】 小田 正雄

【発明者】
【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
【氏名】 松村 啓

【特許出願人】
【識別番号】 000002185
【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】
【識別番号】 100082762
【弁理士】
【氏名又は名称】 杉浦 正知
【電話番号】 03-3980-0339

【選任した代理人】
【識別番号】 100120640
【弁理士】
【氏名又は名称】 森 幸一

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2002-265924
【出願日】 平成14年 9月11日

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 043812
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0201252

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

励起状態または励起子の移動を非対称的に進行させる整流機能を有することを特徴とする分子素子。

【請求項 2】

上記励起状態または励起子は光によって形成されることを特徴とする請求項1記載の分子素子。

【請求項 3】

上記励起状態または励起子は素子外部から注入されることを特徴とする請求項1記載の分子素子。

【請求項 4】

少なくとも2つ以上の分子または分子組織体を構成要素として有することを特徴とする請求項1記載の分子素子。

【請求項 5】

上記少なくとも2つ以上の分子または分子組織体は、直線または直線状の形状を有する分子または分子組織体であって、光によって直接励起することができるか、または、隣接する分子または分子組織体からの励起エネルギーの移動によって励起状態を形成することができるものであることを特徴とする請求項4記載の分子素子。

【請求項 6】

上記直線または直線状の形状を有する分子または分子組織体は、直鎖状共役高分子、直線状非共役高分子または同種もしくは異種の分子で構成された直線状の分子集合体であることを特徴とする請求項5記載の分子素子。

【請求項 7】

上記少なくとも2つ以上の分子または分子組織体は、環状または楕円状の形状を有する分子または分子組織体であって、光によって直接励起することができるか、または、隣接する分子または分子組織体からの励起エネルギーの移動によって励起状態を形成することができるものであることを特徴とする請求項4記載の分子素子。

【請求項 8】

上記環状または楕円状の形状を有する分子または分子組織体は、環状共役高分子、環状非共役高分子または同種もしくは異種の分子で構成された環状の分子集合体であることを特徴とする請求項7記載の分子素子。

【請求項 9】

1つの上記分子または分子組織体が少なくとも1つ以上の別の上記分子または分子組織体と、共役結合、非共役共有結合、電荷移動的結合、イオン結合、水素結合、 π 電子の相互作用によるスタッキング、ファン・デア・ワールス力またはそれの中間的な力によって物理的または化学的に結合していることを特徴とする請求項4記載の分子素子。

【請求項 10】

上記物理的または化学的に結合している少なくとも2つ以上の上記分子または分子組織体間で上記励起状態または励起子の移動が非可逆的に進行することを利用して整流機能を得ることを特徴とする請求項9記載の分子素子。

【請求項 11】

上記物理的または化学的に結合している少なくとも2つ以上の上記分子または分子組織体同士がそれらの結合点において互いに非平行であることにより、上記励起状態または励起子の移動が非対称的に進行することを特徴とする請求項10記載の分子素子。

【請求項 12】

少なくとも2つ以上の上記分子または分子組織体が互いに結合して接合を形成しており、その結合部位において上記接合が空間的非対称性を有することにより、上記励起状態または励起子の移動が非対称的に進行することを特徴とする請求項9記載の分子素子。

【請求項 13】

隣接する上記分子または分子組織体間に抵抗素子が挿入されて結合している部分を有す

ることを特徴とする請求項4記載の分子素子。

【請求項14】

上記抵抗素子は分子または分子組織体からなり、上記分子素子を構成する上記分子または分子組織体と共有結合していることを特徴とする請求項13記載の分子素子。

【請求項15】

上記抵抗素子を構成する上記分子または分子組織体は電磁波の照射により構造が変化するものであることを特徴とする請求項13記載の分子素子。

【請求項16】

上記抵抗素子を構成する上記分子または分子組織体は温度により構造が変化するものであることを特徴とする請求項13記載の分子素子。

【請求項17】

少なくとも1つの上記分子または分子組織体に少なくとも1つの入力端子が設けられていることを特徴とする請求項1記載の分子素子。

【請求項18】

上記入力端子は光により表面プラズモン励起を起こさせて上記励起状態または励起子を入力するものであることを特徴とする請求項17記載の分子素子。

【請求項19】

所定の分子軌道エネルギーを有する色素分子で上記分子または分子組織体の末端を修飾してそれを上記入力端子とし、そこでの光励起により励起状態または励起子を入力することを特徴とする請求項17記載の分子素子。

【請求項20】

励起状態または励起子の移動を非対称的に進行させる整流機能を有することを特徴とする分子組織体。

【請求項21】

励起状態または励起子の移動を非対称的に進行させる整流機能を有することを特徴とする整流素子。

【請求項22】

励起状態または励起子の移動を非対称的に進行させることを特徴とする整流方法。

【請求項23】

励起状態または励起子の移動を非対称的に進行させる整流機能およびその整流特性を制御する機能を有することを特徴とするセンサ素子。

【請求項24】

少なくとも2つ以上の分子または分子組織体を構成要素として有することを特徴とする請求項23記載のセンサ素子。

【請求項25】

上記少なくとも2つ以上の分子または分子組織体の少なくとも1つがイオン認識能を有することを特徴とする請求項24記載のセンサ素子。

【請求項26】

上記イオン認識能を有する部位にイオンが付着しているか否かによって整流特性が変化することを特徴とする請求項25記載のセンサ素子。

【請求項27】

励起状態または励起子の移動を非対称的に進行させる整流機能およびその整流特性を制御する機能を有することを特徴とするスイッチ素子。

【請求項28】

少なくとも2つ以上の分子または分子組織体を構成要素として有することを特徴とする請求項27記載のスイッチ素子。

【請求項29】

上記少なくとも2つ以上の分子または分子組織体の少なくとも1つがイオン認識能を有することを特徴とする請求項28記載のスイッチ素子。

【請求項30】

上記イオン認識能を有する部位にイオンが付着しているか否かによって整流特性が変化することを特徴とする請求項29記載のスイッチ素子。

【請求項31】

励起状態または励起子の移動を非対称的に進行させる整流機能およびその整流特性を制御する機能を有するスイッチ素子を構成要素として有することを特徴とする回路素子。

【請求項32】

励起状態または励起子の移動を非対称的に進行させる整流機能およびその整流特性を制御する機能を有するスイッチ素子を構成要素として有することを特徴とする論理回路素子。

【請求項33】

励起状態または励起子の移動を非対称的に進行させる整流機能およびその整流特性を制御する機能を有するスイッチ素子を構成要素として有することを特徴とする演算素子。

【請求項34】

励起状態または励起子の移動を非対称的に進行させる整流機能およびその整流特性を制御する機能を有するスイッチ素子を構成要素として有することを特徴とする情報処理素子。

【書類名】明細書

【発明の名称】分子素子、分子組織体、整流素子、整流方法、センサ素子、スイッチ素子、回路素子、論理回路素子、演算素子および情報処理素子

【技術分野】**【0001】**

この発明は分子素子、分子組織体、整流素子、整流方法、センサ素子、スイッチ素子、回路素子、論理回路素子、演算素子および情報処理素子に関する。

【背景技術】**【0002】**

分子電子素子 (Molecular Electronic Devices) を構成要素として必要な機能を有するデバイスを構築する分子エレクトロニクスは、1974年のA. Aviram, M. A. Ratnerらによる提案（非特許文献1）以来、従来の電子デバイスとは全く異なった概念に基づく高機能・高集積化デバイスへの期待から多くの関心を集めてきた（非特許文献2）。分子エレクトロニクスは、さらに最近は、ナノスケールのサイエンスやテクノロジーの中心的課題の一つとして取り上げられている。

【非特許文献1】A. Aviram and M. A. Ratner, Chemical Physics Letter, vol. 29, 277(1974)

【非特許文献2】Y. Wada, M. Tsukada, M. Fujihira, K. Matsushige, T. Ogawa, M. Haga, and S. Tanaka, Japanese Journal of Applied Physics, vol. 39, p. 3835(2000)

【0003】

これまでに提案してきた分子電子素子（もしくは分子ナノエレクトロニクス素子）としては、例えば無機半導体におけるp-n接合の類推から、ドナーとアクセプターとを結合した分子による分子スイッチ、あるいは直鎖状共役分子による分子伝導体などが挙げられる（非特許文献3）。

【非特許文献3】和田恭雄、山田啓文、松重和美、応用物理、vol. 70, p. 1396(2001)

【0004】

なお、非特許文献4, 5には、メソ結合イミダゾリルポルフィリン2量体について報告されている。非特許文献4には、ポルフィリン組織体による光電流増強効果についてもコメントがある。

【非特許文献4】小夫家芳明、「超分子ポルフィリン機能体」マテリアルインテグレーション、Vol. 14 No. 5 p. 59(2001)

【非特許文献5】K. Ogawa and Y. Kobuke, Angewandte Chemie International Edition, Vol. 39, p. 4070(2000)

【0005】

また、特許文献1には、正確な長さと構造の単分散系高分子ロッドを構成する、特に極めて長い例えば106nmまでのオリゴ(5, 15-ジアリール置換Zn(II)-ポルフィリニレン)化合物類が開示されている。特許文献2には、新規なメルカプト置換イミダゾリルポルフィリン金属錯体単量体、これを繰り返し単位として有する重合体およびこれらの製造方法が開示されている。特許文献3には、イミダゾリルポルフィリン金属錯体を単量体とするポルフィリン2量体が開示されている。特許文献4には、イミダゾリルポルフィリン金属錯体を構成単位とするポリ(ポルフィリン)が開示されている。

【特許文献1】特開2001-213945号公報

【特許文献2】特開2001-253883号公報

【特許文献3】特許第3256742号明細書

【特許文献4】特開2001-213883号公報

【0006】

非特許文献6には、分子間のエネルギー移動が10ピコ秒程度であることが報告されている。非特許文献7には、ポルフィリン組織体の分子エレクトロニクスへの応用についての概略の説明がある。

【非特許文献6】I. V. Rubtsov, Y. Kobuke, H. Miyaji, K. Yoshihara "Energy Transfer in

a porphyr in chelete assembly"Chemical Physics Letters vol. 308, 323
(1999)

【非特許文献7】 [平成14年5月20日検索]、小夫家研究室ホームページ、インターネット
<URL:mswebs.aist-nara.ac.jp/LABs/kobuke/index-j.htm
1>

【0007】

また、非特許文献8、9には、金・チオール・C₆₀の組み合わせによる光電変換について報告されている。

【非特許文献8】 Imahori et al."Photoactive three dimensional monolayers:Porphyrin-Alkanethiolate-stabilized gold cluster"(imahori-jacs2001.pdf)

【非特許文献9】 今堀博、福住俊一、「分子太陽電池の展望」化学工業、2001年7月号、p. 41

【0008】

非特許文献10には、共有結合型ポルフィリン組織体の合成および吸収スペクトルについて報告されている。合成は、A g¹に促進される5, 15-ジアリルポルフィリン（中心金属としてZnを有する）のmeso-meso-カップリング反応を用いる。

【非特許文献10】 N. Aratani, A. Osuka, Y. H. Kim, D. H. Jeong, D. Kim"Extremely Long, Discrete meso-meso-Coupled Porphyrin Arrays"Angewandte Chemie International Edition, 39, No. 8, p. 1458(2000)

【0009】

非特許文献11には、共有結合型ポルフィリン組織体におけるエネルギー移動（励起子）に関する測定について報告されている。整流素子で重要な分子長軸に平行および垂直な励起子の性質を測定している。

【非特許文献11】 N. Ohta, Y. Iwaki, T. Ito, I. Yamazaki, A. Osuka"Photoinduced Charge Transfer along a meso, meso-Linked Porphyrin Array"Journal of Physical Chemistry B, Vol. 103, p. 11242(1999)

【0010】

非特許文献12、13には、ポルフィリン高分子の変形で、平面化したものが報告されている。

【非特許文献12】 A. Tsuda, H. Furuta, and A. Osuka"Completely Fused Diporphyrins and Triporphyrin"Angewandte Chemie, International Edition, 39, No. 14, p. 2549(2000)

【非特許文献13】 石田昭人「電子とエネルギーの流れで分子の姿を見る」www.jst.go.jp/pr/annual/ounce/20000301/bessi3/kada12.html

【0011】

非特許文献14には、中心金属を変えた場合のポルフィリン分子の電子状態変化が詳細に記述されている。

【非特許文献14】 山下和男「ポルフィリンによる光エネルギー変換」、表面、Vol. 21, No. 7, p. 406(1983)

【0012】

非特許文献15には、13章に単一分子デバイスの設計と合成について解説があり、10章にナノ連結系によるエネルギー・電子移動デバイスについて解説があり、17章に分子コンピュータの構築について解説がある。

【非特許文献15】 松重和美・田中一義編「分子ナノテクノロジー」、化学同人、1992年

【0013】

非特許文献16には、ポルフィリン多量体の例が非常に多数記述されている。

【非特許文献16】 A. K. Burrell, D. L. Officer, P. G. Plieger, and D. C. W. Reid, "Synthetic Routs to Multiporphyrin Arrays"Chemical Review, 101, p. 2751(2001)

【0014】

非特許文献17には、メソ結合イミダゾリルポルフィリン2量体の合成方法が記載されている。

【非特許文献17】*Tetrahedron*, Vol. 50, No. 39, p. 11427(1994)

【0015】

非特許文献18には、ポルフィリンの表面プラズモン励起に関する報告されている。

【非特許文献18】A. Ishida and T. Majima "Surface Plasmon Excitation of Porphyrin self-assembled monolayers on an Au surface" *Nanotechnology* 10, p. 308(1999)

【0016】

非特許文献19には、ポルフィリン組織体の末端を修飾し、そこで光励起を入力として用いる方法が報告されている。

【非特許文献19】R.W. Wagner and J.S. Lindsey "A Molecular Photonic Wire" *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 9759-9760

【0017】

非特許文献20, 21には、単一分子イメージング法について報告されている。

【非特許文献20】[平成14年5月20日検索]、大阪大学の柳田俊雄教授のグループの成果、<URL : <http://www.jst.go.jp/erato/project/ysu/P/syn/index.html>>

【非特許文献21】[平成14年5月20日検索]、浜松ホトニクスの商品カタログ、<URL : <http://www.hpk.co.jp/jpn/products/SYS/C8600J.htm>>

【0018】

非特許文献22には、ポルフィリンからの蛍光は600±20nm程度の波長であると記載されている。

【非特許文献22】Y. Kobuke and H. Miyaji, *Journal of American Chemical Society* 116, p. 4111 (1994)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

しかし、分子電子素子の実用化には、分子素子の合成、素子機能の確認、分子素子の配向制御、分子素子間や分子素子と外部回路との間の配線による回路の作製、高集積化に伴う分子間相互作用の制御、信頼性、動作速度・発熱・耐環境性・素子寿命などの問題があり、分子エレクトロニクスは実用化からほど遠い段階に留まっている。現時点では、むしろ、マクロな有機材料（例えば、有機薄膜）を構成要素としてデバイス（例えば、有機EL (Electroluminescence) 素子）を構築する有機エレクトロニクスの方が、分子エレクトロニクスよりも実用化に近い段階にあると考えられる。

【0020】

この発明は、従来の分子エレクトロニクスが置かれている上記の状況を新たな発想で打開し、分子エレクトロニクスの潜在的 possibility を顕在化させることを意図するものである。より具体的には、この発明は、光合成などの生体系で特徴的な3つの原理、すなわちエネルギー移動 (Energy Transfer)、励起子相互作用 (Exciton Coupling) および自己組織化 (Self Assembly) に着目し、これらを積極的に取り入れることにより、従来の分子エレクトロニクスを超えた、ナノスケールのエレクトロニクスの新たな実現方法を提案するものである。

【0021】

すなわち、この発明が解決しようとする課題は、従来の分子エレクトロニクス素子と全く異なる新規な動作原理による分子素子、分子組織体、整流素子、整流方法、センサ素子、スイッチ素子、回路素子、論理回路素子、演算素子および情報処理素子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0022】

本発明者らは、種々検討を行った結果、2つ以上あるいは2種類以上の分子または分子組織体（特に、有機分子または有機分子組織体）をある接合点において結合した系において、1つの分子もしくは分子組織体から、結合している別の分子または組織体への励起状態または励起子の移動が、接合点での空間的非対称性を要因として非対称的に進行するという新たな現象を見出した。そして、この現象を応用した素子として、励起状態または励起子の移動に関する整流機能を有する素子を案出し、さらにその整流機能あるいは整流特性を制御することができる利用したスイッチ素子やセンサ素子や論理回路素子などの種々の素子を案出するに至ったものである。

【0023】

すなわち、上記課題を解決するために、この発明の第1の発明は、励起状態または励起子の移動を非対称的に進行させる整流機能を有することを特徴とする分子素子である。

【0024】

励起状態または励起子は、素子に外部から刺激を与えることによって形成あるいは発生させてもよいし、素子外部で発生させたものを注入してもよく、さらにはそれらを併用してもよい。外部刺激としては、典型的には、光、例えば可視光が用いられる。

【0025】

この分子素子は、一般的には、少なくとも2つ以上（1種類のものでも2種類以上のものでもよい）の分子または分子組織体（特に、有機分子または有機分子組織体）を構成要素として有する。この分子または分子組織体の数、種類、配置などは、この分子素子に持たせる機能などに応じて決められる。具体的には、少なくとも2つ以上の分子または分子組織体は、例えば、直線または直線状の形状を有する分子または分子組織体であって、光によって直接励起することができるか、または、隣接する分子または分子組織体からの励起エネルギーの移動などによって励起状態を形成することができるものである。上記の直線または直線状の形状を有する分子または分子組織体は、例えば、直鎖状共役高分子、直線状非共役高分子または、シアニン系色素の集合体（Aggregate）に代表されるような同種もしくは異種の分子で構成された直線状の分子集合体である。あるいは、少なくとも2つ以上の分子または分子組織体は、環状または楕円状の形状を有する分子または分子組織体であって、光によって直接励起することができるか、または、隣接する分子または分子組織体からの励起エネルギーの移動などによって励起状態を形成することができるものであってもよい。上記の環状または楕円状の形状を有する分子または分子組織体は、例えば、環状共役高分子、環状非共役高分子または、光合成の光捕集構造に代表されるような同種もしくは異種の分子で構成された環状の分子集合体である。分子または分子組織体の具体例を挙げると、ポルフィリン分子やフタロシアニン分子などである。

【0026】

この分子素子においては、典型的には、1つの分子または分子組織体が、少なくとも1つ以上の別の分子または分子組織体と、共役結合、非共役共有結合（飽和結合）、電荷移動的結合、イオン結合、水素結合、 π 電子の相互作用によるスタッキング（Stacking）、ファン・デア・ワールス（van der Waals）力またはそれらの中間的な力によって物理的または化学的に結合している。そして、典型的には、この物理的または化学的に結合している少なくとも2つ以上の分子または分子組織体間で励起状態または励起子の移動が非対称的あるいは非可逆的に進行することを利用して整流機能を得る。最も典型的には、この物理的または化学的に結合している少なくとも2つ以上の分子または分子組織体同士がこれらの結合点において互いに非平行であることにより、励起状態または励起子の移動が非対称的に進行する。あるいは、言い換えると、この分子素子においては、少なくとも2つ以上の分子または分子組織体が互いに結合して接合を形成しており、その結合部位において接合が空間的非対称性を有することにより、励起状態または励起子の移動が非対称的に進行する。

【0027】

この分子素子においては、その構成要素として少なくとも2つ以上の分子または分子組

織体（特に、有機分子または有機分子組織体）を用いる場合、隣接する分子または分子組織体間に抵抗素子を挿入して結合させるようにしてもよい。この抵抗素子としては、分子または分子組織体、特に有機分子または有機分子組織体（通常、分子素子を構成する分子または分子組織体とは異なるもの）を用いることができ、これらは典型的には、分子素子を構成する分子または分子組織体と共有結合する。この抵抗素子としての分子または分子組織体としては、必要に応じて、電磁波の照射により構造が変化するもの（光応答性分子など）や温度により構造が変化するもの（熱応答性分子など）を用いることもできる。この抵抗素子として使用する分子または分子組織体は目的に応じて選ばれるが、具体例をいくつか挙げると、ベンゼン、アゾベンゼン、アルキン、シクロアルカン（シクロヘキサンなど）、ビシクロ[2.2.2]アルカン（ビシクロ[2.2.2]ヘキサンなど）などである。抵抗素子は、場合によっては、例えば、ペプチド結合などの各種の結合やアゾ基などの各種の基であってもよい。この抵抗素子として使用する分子または分子組織体の大きさや、この分子または分子組織体とその両端に結合している、分子素子を構成する分子または分子組織体との結合方向の相対角度などを変えることにより、抵抗素子の両端の分子または分子組織体間の距離を変えることができる。2つの遷移双極子モーメント間の遷移双極子相互作用はそれらの間の距離の6乗に反比例するので、このように分子または分子組織体間の距離を制御することにより、遷移双極子相互作用を制御することができ、それによって励起状態または励起子の移動を制御することが可能となる。

【0028】

この分子素子に外部から励起状態または励起子を入力するためには、典型的には、この分子素子を構成する少なくとも1つの分子または分子組織体に少なくとも1つの入力端子が設けられる。この入力端子の数および位置は、この分子素子に持たせる機能などに応じて決められる。入力方法の例を挙げると、入力端子において光により表面プラズモン励起を起こさせて励起状態または励起子を入力する方法や、所定の分子軌道エネルギーを有する色素分子で分子または分子組織体の末端を修飾してそれを入力端子とし、そこで光励起により励起状態または励起子を入力する方法などがある。

【0029】

この発明の第2の発明は、
励起状態または励起子の移動を非対称的に進行させる整流機能を有することを特徴とする分子組織体である。

【0030】

この発明の第3の発明は、
励起状態または励起子の移動を非対称的に進行させる整流機能を有することを特徴とする整流素子である。

【0031】

この発明の第4の発明は、
励起状態または励起子の移動を非対称的に進行させる
ことを特徴とする整流方法である。

【0032】

この発明の第5の発明は、
励起状態または励起子の移動を非対称的に進行させる整流機能およびその整流特性を制御する機能を有することを特徴とするセンサ素子である。

【0033】

このセンサ素子は、一般的には、少なくとも2つ以上の分子または分子組織体を構成要素として有する。典型的には、これらの分子または分子組織体の少なくとも1つがイオン認識能を有し、このイオン認識能を有する部位にイオンが付着しているか否かによって整流特性が変化することを利用してイオンセンシングを行う。

【0034】

この発明の第6の発明は、

励起状態または励起子の移動を非対称的に進行させる整流機能およびその整流特性を制御する機能を有する

ことを特徴とするスイッチ素子である。

【0035】

このスイッチ素子は、一般的には、少なくとも2つ以上の分子または分子組織体を構成要素として有する。典型的には、これらの分子または分子組織体の少なくとも1つがイオン認識能を有し、このイオン認識能を有する部位にイオンが付着しているか否かによって整流特性が変化することを利用してスイッチングを行う。

【0036】

この発明の第7の発明は、

励起状態または励起子の移動を非対称的に進行させる整流機能およびその整流特性を制御する機能を有するスイッチ素子を構成要素として有する

ことを特徴とする回路素子である。

【0037】

この回路素子は、種々の用途に用いることが可能であり、その用途またはそれに持たせる機能に応じて、1つまたは2つ以上のスイッチ素子が用いられる。この回路素子は、具体的には、例えば論理回路素子である。

【0038】

この発明の第8の発明は、

励起状態または励起子の移動を非対称的に進行させる整流機能およびその整流特性を制御する機能を有するスイッチ素子を構成要素として有する

ことを特徴とする論理回路素子である。

この論理回路素子においては、それに持たせる機能に応じて1つまたは2つ以上のスイッチ素子が用いられる。

【0039】

この発明の第9の発明は、

励起状態または励起子の移動を非対称的に進行させる整流機能およびその整流特性を制御する機能を有するスイッチ素子を構成要素として有する

ことを特徴とする演算素子である。

この演算素子においては、それに持たせる演算機能に応じて1つまたは2つ以上のスイッチ素子が用いられる。

【0040】

この発明の第10の発明は、

励起状態または励起子の移動を非対称的に進行させる整流機能およびその整流特性を制御する機能を有するスイッチ素子を構成要素として有する

ことを特徴とする情報処理素子である。

この情報処理素子においては、それに持たせる情報処理機能に応じて1つまたは2つ以上のスイッチ素子が用いられる。

【0041】

この発明の第2～第10の発明においては、その性質に反しない限り、この発明の第1の発明に関連して述べたことが成立する。

また、この発明の第7～第10の発明においては、その性質に反しない限り、この発明の第6の発明に関連して述べたことが成立する。

【0042】

上述のように構成されたこの発明によれば、分子または分子組織体をベースとして、励起状態または励起子の移動を非対称的に進行させる整流機能を得ることができる。

【発明の効果】

【0043】

この発明によれば、新規な動作原理に基づいた、分子素子、分子組織体、整流素子、整流方法、センサ素子、スイッチ素子、回路素子、論理回路素子、演算素子および情報処理

素子を実現することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0044】

以下、この発明の実施形態について図面を参照しながら説明する。なお、実施形態の全図において、同一または対応する部分には同一の符号を付す。

図1A、図1Bおよび図1Cはこの発明の第1の実施形態を示す。この第1の実施形態においては、2つの直線または直線状の分子または分子組織体が互いに直角に接合している場合に生じる整流効果について説明する。

【0045】

図1Aおよび図1Bにそれぞれ示すように、直線または直線状の分子または分子組織体11の長軸に対して垂直方向（図1A）および平行方向（図1B）の遷移双極子モーメントを有する1つ以上の電子遷移によって構成される励起子12（両矢印は偏極方向を示す）について考える。これらの2つの状態の励起子12のエネルギー準位は、遷移双極子モーメント同士の相互作用の大きさや配置によって決まる。

【0046】

図1Cは、2つの同じ直線または直線状の分子または分子組織体11をそれぞれの末端で互いに直角に接合して整流素子を構成した場合を示す。この場合、もしも、分子または分子組織体11の長軸に対して垂直方向に偏極した励起子12（図1A）の方が高エネルギー準位の場合には、励起子12は矢印A、Bの方向に移動する確率が高い。すなわち、励起子12の移動に非対称性が生じ、励起子12の移動に関して整流効果が得られる。

【0047】

一方、もしも、分子または分子組織体11の長軸に対して平行に偏極した励起子12（図1B）の方が高エネルギー準位の場合には、励起子12は、矢印A、Bとは逆方向に移動する確率が高い。この場合も、励起子12の移動に非対称性が生じ、励起子12の移動に関して整流効果が得られる。

【0048】

上記の励起子12の移動の非対称性、すなわち励起子12の移動に関する整流効果は、2つの直線状の分子または分子組織体11の結合部位における接合の空間的非対称性によって導かれるものである。

【0049】

次に、この整流素子の具体的な構造例について説明する。

図2Aは、メソ結合イミダゾリルポルフィリン2量体を示す（非特許文献4）。このメソ結合イミダゾリルポルフィリン2量体は、図2Bに示すような相補的な配位結合（点線で示す）によって直線状分子組織体を形成する（非特許文献5）。

【0050】

図2Bに示す直線状分子組織体においては、分子長軸に対して垂直方向および平行方向に遷移双極子モーメントを有する電子遷移で構成された2種類の励起子（それぞれ図2Cおよび図2Dに示す）が存在し、このうち、分子長軸に平行方向に偏極したもの（図2D）の方が、エネルギー準位が低い。

【0051】

図3Aはメソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン3量体を示す。このメソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン3量体を起点とすることにより、図3Bに示すように、互いに直角な2つの方向にそれぞれ配位結合によって直線状分子組織体を形成することができ、図1Cに示す整流素子を構成することができる。この場合、直線状部位のビルディングブロックとしては、図3Cに示すメソ結合直線型イミダゾリルポルフィリン3量体あるいは図2Aに示すメソ結合イミダゾリルポルフィリン2量体を用いることができるが、図3Bにおいては後者のメソ結合イミダゾリルポルフィリン2量体を用いた例が示されている。

【0052】

なお、ポルフィリン系物質に関する研究やその応用研究は多く行われている（特許文献

1～4、非特許文献4～22)。

非特許文献14には、中心金属を変えた場合のポルフィリン分子の電子状態変化が詳細に記述されているが、この文献の表4(p.414)の第一還元電位($E(P/P^-)$)および図11(p.412)を参照すると、 H_2 の場合よりも小さな $E(P/P^-)$ を有している中心金属はPdのみである。その他の中心金属を有するポルフィリンが励起子整流素子の分岐点として用いられる場合、その位置で励起子がトラップされることになり、それがイオンによるセンシングやスイッチングに対応することになる。

【0053】

整流素子の基本構造となる分子の合成例としては、非特許文献16のScheme17, Scheme19, Scheme21を用いる。特に、整流素子の分岐点を合成する際には、Scheme21の分子53から54を形成する反応に際して、分子53だけでなく、分子53に類似な、図4に示す分子を、分子53に対して半分の割合で混ぜることにより、直角に曲がった3量体を形成することができる。図4において、BPは、アリル基(後述のようなドナー性もしくはアクセプター性置換基を有する)、もしくはアルキル基である。

【0054】

配位結合型分子組織体の基本構成要素であるメソ結合イミダゾリルポルフィリン2量体は、例えば、図5に示す反応により合成することができる(非特許文献17)。さらに、この合成の最終反応(2量体形成)を変形(Modify)し、図6に示す分子を0.5倍加えて反応させることにより、図3Aに示すような曲がったメソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン3量体を合成することができる。図5における置換基はC₇H₁₅である必要はなく、アルキルアミノ基(アルキルとしては分岐もしくは直鎖アルキル)、ニトロ基、シアノ基なども用いられる。

【0055】

配位結合型ポルフィリン組織体(小夫家タイプ)に置換基を導入した場合について説明する(図7)。

置換基X_ai, X_bi, Y_a(1, 2, 3, …, n, …, N), Y_b(1, 2, 3, …, n, …, N), Z_a(1, 2, 3, …, n, …, N), Z_b(1, 2, 3, …, n, …, N)としては、以下のドナー性、もしくはアクセプター性置換基を有する。

【0056】

ドナー性置換基

-NR₂, RはCとHとOとで構成される、分岐もしくは直鎖状の置換基(アルキル基、アルコキシ基)

アクセプター性置換基

-CN(シアノ基)、NO₂(ニトロ基)、SO₃H(スルホ基)を有する。

【0057】

共有結合型ポルフィリン組織体(大須賀タイプ)に置換基を導入し、中心金属は有さない場合について説明する(図8)。

置換基X_ai, X_bi, Y_a(1, 2, 3, …, n, …, N), Y_b(1, 2, 3, …, n, …, N), Z_a(1, 2, 3, …, n, …, N), Z_b(1, 2, 3, …, n, …, N)としては、以下のドナー性、もしくはアクセプター性置換基を有するベンゼン環(アリル基)を導入する。

【0058】

ドナー性置換基が付いたアリル基

-NR₂, RはCとHとOとで構成される、分岐もしくは直鎖状の置換基(アルキル基、アルコキシ基)

アクセプター性置換基が付いたアリル基

-CN(シアノ基)、NO₂(ニトロ基)、SO₃H(スルホ基)を有する

【0059】

共有結合型ポルフィリン組織体(大須賀タイプ)に置換基を導入し、中心金属は有する

場合について説明する（図9）。

置換基X_ai, X_bi, Y_a(1, 2, 3, …, n, …, N), Y_b(1, 2, 3, …, n, …, N), Z_a(1, 2, 3, …, n, …, N), Z_b(1, 2, 3, …, n, …, N)としては、以下のドナー性、もしくはアクセプター性置換基を有するベンゼン環（アリル基）を導入する。

【0060】

ドナー性置換基が付いたアリル基

-N R₂, RはCとHとOとで構成される、分岐もしくは直鎖状の置換基（アルキル基、アルコキシ基）

アクセプター性置換基が付いたアリル基

-C N（シアノ基）、NO₂（ニトロ基）、SO₃H（スルホ基）を有する

【0061】

この整流素子への励起状態または励起子の入力は、例えば次のようにして行うことができる。

図10にその一例を示す。図10に示すように、この例では、分子または分子組織体11の末端をチオールを用いてAu、Ag、Ptなどからなる金属薄膜13の一方の面と接続する。この金属薄膜13の他方の面は直角プリズム14の斜面と密着させておく。分子または分子組織体11の具体的な構造例を図11に示す。

【0062】

このように構成された入力端子の直角プリズム14の互いに直交する二つの面のうちの一方に外部から光15を入射させると、金属薄膜13において表面プラズモンが励起され、それによって分子または分子組織体11の末端に励起子12が発生する。

なお、表面プラズモン励起は、光だけでなく、電子のような荷電粒子によっても起こさせることが可能である。

なお、ポルフィリンの表面プラズモン励起に関する報告例がある（非特許文献18）。

【0063】

励起状態または励起子の入力方法としては、上記の表面プラズモン励起の方法以外に、適当な分子軌道エネルギーを持つ色素分子（boron-dipyrromethene）で分子または分子組織体11、例えばポルフィリン組織体の末端を修飾し、そこで光励起を入力として用いる方法も挙げられる（非特許文献19）。

【0064】

この整流素子の出力方法としては、この整流素子を構成する分子または分子組織体11から信号を取り出す位置を、蛍光を発する適当な分子で修飾する方法が挙げられる。具体的には、例えば次のとおりである。すなわち、整流素子を構成する分子または分子組織体11の末端を蛍光色素で修飾する。分子または分子組織体11に入力された励起状態または励起子は最終的にこの蛍光色素に到達し、この蛍光色素から蛍光が発する。そして、單一分子イメージング法（例えば、非特許文献20, 21）を用いて、この單一蛍光色素からの蛍光をCCDカメラでイメージングする。また、分子または分子組織体11の末端を修飾する蛍光色素の具体例を挙げると、例えば分子または分子組織体11がポルフィリン組織体である場合、最低限としてポルフィリン組織体自身からのものを利用するのが容易であると考えられる。ポルフィリンからの蛍光については、非特許文献22に600±20nm程度の波長であると記されている。ポルフィリン以外の蛍光色素を分子または分子組織体11の末端に修飾する場合には、ポルフィリンからエネルギーが生じるような低い最低非占分子軌道（LUMO）を有する分子である必要があると考えられる。なお、蛍光は発しないが、C₆₀はポルフィリンからのエネルギー移動が生じる分子である。

【0065】

次に、この整流素子について行ったシミュレーション結果について説明する。その結果を図12および図13に示す。ここで、図12は、互いに直交する2つの直線または直線状の分子または分子組織体11上を励起子12が移動する様子を示し、x, yは分岐点を原点にとったときのそれぞれの分子または分子組織体11の長軸方向の座標を表す。また

、図13は励起状態の番号と励起エネルギーとの関係を示す。

【0066】

図12および図13からわかるように、一方の分子または分子組織体11上を移動する励起子12の偏極が高エネルギー準位（励起エネルギー）の状態、すなわち状態1であるとき、中間のエネルギー準位の状態、すなわち状態2を経て、他方の分子または分子組織体11上を励起子12が低エネルギー準位の状態、すなわち状態3となる偏極で移動する。

【0067】

ここで、配位結合型ポルフィリン組織体の光物性に関する考察の結果について説明する。予備的考察として、互いに平行に配置された1次元遷移双極子系の励起エネルギー（エネルギー準位）に関して議論し、系の方向と遷移双極子の向きとが平行か垂直かで励起エネルギーのシフトの符号が変わることを見る。これは既に述べたように、分子または分子組織体11の長軸に対して励起子12が垂直方向に偏極しているか水平方向に偏極しているかでエネルギー準位、すなわち励起エネルギーが異なることに対応する。この考察を踏まえ、配位結合型ポルフィリン組織体の光吸収スペクトルを計算し、その特性について議論する。

【0068】

複数の遷移双極子が配置された系の光学吸収に関し、まず簡単な場合についてみる。1次元方向に格子間隔aでサイトが並ぶ電子系を考える。各サイトは、基底状態および励起状態の2状態を持つ。以下では、一重項励起のみを考える。よって、スピンの効果はあらわには現れない。系のサイズは、各サイトで励起を生じさせるのに必要なエネルギーを持った光の波長よりも十分短いとする。この場合、系の内部の位置による光電場の大きさの違いは無視できる。系の電子と光電場（E(t)とする）との相互作用は、次式のハミルトニアンで与えられる。

【数1】

$$\hat{\mathcal{H}}' = -\hat{\mathbf{d}} \cdot \mathbf{E}(t) \quad (1)$$

ここに、

【数2】

$\hat{\mathbf{d}}$ は遷移双極子演算子であり、位置演算子

【数3】

$\hat{\mathbf{r}}$ を用いて、次式で定義される。

【数4】

$$\hat{\mathbf{d}} = (-e)\hat{\mathbf{r}} \quad (2)$$

ここに（-e）は電子の電荷である。一般に、状態 $|k\rangle$ から $|j\rangle$ への遷移に関する遷移双極子モーメントは、次式で与えられる。

【数5】

$$\mathbf{d}_{jk} = \langle j | \hat{\mathbf{d}} | k \rangle \quad (3)$$

また、対応する光電場との相互作用の大きさは、次式で与えられる。

【数6】

$$\langle j | \hat{\mathcal{H}} | k \rangle = \mathbf{d}_{jk} \cdot \mathbf{E}(t) \quad (4)$$

【0069】

以下では簡単のため、各サイトの励起エネルギーが等しい（この励起エネルギーを E_g とする）場合を扱うが、拡張は容易である。1励起状態のみに着目すると、系全体の励起状態はサイトの個数（Nとする）と同数存在する。遷移双極子間の相互作用を無視することができるとき、これらの励起エネルギーは E_g に縮退している。遷移双極子相互作用が

有限のとき、この縮退がとけ、各励起状態は様々な遷移双極子モーメントを持つようになる。相互作用によるエネルギーの分裂の大きさが E_g に比べて小さい場合には、 E_g 近傍の励起エネルギーを持つのはこれら N 個の励起状態のみである。以下、励起状態をこれらに限定して議論するが、2 励起状態以上を含める拡張は端的に行うことができる。

【数 7】

全系の状態を以下のように表す。

【数 7】

$$|s_1, \dots, s_j, \dots, s_N\rangle = |s_1\rangle \cdots |s_j\rangle \cdots |s_N\rangle \quad (5)$$

ここに、 s_j はサイト j での状態を表し、基底状態のとき g_j 、励起状態のとき e_j と表記する。全系の基底状態 $|\Psi_0\rangle$ は次式で与えられる。

【数 8】

$$|\Psi_0\rangle = |g_1, \dots, g_j, \dots, g_N\rangle \quad (6)$$

全系の励起状態

【数 9】

$$|\Psi_\nu\rangle (\nu = 1, \dots, N)$$

は、各サイトでの励起状態の線形結合で次式のように表される。

【数 10】

$$|\Psi_\nu\rangle = \sum_{j=1}^N C_\nu^{(j)} |g_1, g_2, \dots, g_{j-1}, e_j, g_{j+1}, \dots, g_N\rangle \quad (7)$$

ここに、

【数 11】

$$|g_1, g_2, \dots, g_{j-1}, e_j, g_{j+1}, \dots, g_N\rangle$$

は、j 番目のサイトにおける励起状態であり、

【数 12】

$$C_\nu^{(j)}$$

は係数である。

【数 13】

$$|\Psi_\nu\rangle$$

は、次のシュレーディンガーエルギー方程式にしたがう。

【数 14】

$$\mathcal{H}|\Psi_\nu\rangle = E_\nu |\Psi_\nu\rangle \quad (8)$$

ここに、

【数 15】

$$E_\nu$$

は

【数 16】

$$|\Psi_\nu\rangle$$

の固有エネルギーである。ハミルトニアン

【数 17】

$$\mathcal{H}$$

の行列要素は、基底状態と励起状態とでブロック化され、それぞれ次式のように与えられる。

【数 18】

$$\begin{aligned} & \langle g_1, \dots, g_j, \dots, g_N | \mathcal{H} | g_1, \dots, g_j, \dots, g_N \rangle = 0 \\ & \langle g_1, \dots, e_j, \dots, g_N | \mathcal{H} | g_1, \dots, e_k, \dots, g_N \rangle = \delta_{j,k} E_g + (1 - \delta_{j,k}) V^{dd}(e_j, g_j; g_k, e_k) \\ & \quad j, k = 1, \dots, N \end{aligned} \quad (9)$$

ここに、

【数 19】

$$V^{dd}(s_j, s'_j; s_k, s'_k)$$

はサイト i, j にそれぞれ位置する遷移双極子

【数 20】

$$\mathbf{d}_{s_j, s'_j}, \mathbf{d}_{s_k, s'_k}$$

間の相互作用であり、次式で与えられる。

【数 21】

$$V^{dd}(s_j, s'_j; s_k, s'_k) = \frac{1}{4\pi\epsilon|\mathbf{r}_{ij}|^3} \left[\mathbf{d}_{s_j, s'_j} \cdot \mathbf{d}_{s_k, s'_k} - 3 \frac{(\mathbf{d}_{s_j, s'_j} \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{d}_{s_k, s'_k} \cdot \mathbf{r}_{ij})}{|\mathbf{r}_{ij}|^2} \right] \quad (10)$$

ここに ϵ は誘電率である。また、 \mathbf{r}_i , \mathbf{r}_j はサイト i, j の座標、 $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ である。

【0071】

状態

【数 22】

$$|\Psi_\nu\rangle$$

から

【数 23】

$$|\Psi_\mu\rangle$$

への遷移に関する遷移双極子モーメントの大きさは、一般に次式で与えられる。

【数 24】

$$\begin{aligned} \mathbf{d}_{\mu\nu} &= \langle \Psi_\mu | \hat{\mathbf{d}} | \Psi_\nu \rangle \\ &= \sum_{s_1=g_1}^{e_1} \sum_{s_2=g_2}^{e_2} \cdots \sum_{s_N=g_N}^{e_N} \sum_{s'_1=g_1}^{e_1} \sum_{s'_2=g_2}^{e_2} \cdots \sum_{s'_N=g_N}^{e_N} \\ &\quad \langle \Psi_\mu | s_1, s_2, \dots, s_N | \mathbf{d}_{s_j, s'_j}^{(N)} | s'_1, s'_2, \dots, s'_N | \Psi_\nu \rangle \end{aligned} \quad (11)$$

ここに、

【数 25】

$$\mathbf{d}_{s_j, s'_j}^{(N)}$$

を次式で定義した。

【数 26】

$$\mathbf{d}_{s_j, s'_j}^{(N)} = \delta_{s_1, s'_1} \cdots \delta_{s_{j-1}, s'_{j-1}} \mathbf{d}_{s_j, s'_j} \delta_{s_{j+1}, s'_{j+1}} \cdots \delta_{s_N, s'_N} \quad (12)$$

【0072】

式 (10) よりわかるとおり、遷移双極子間の相互作用は、それらの配置に大きく依存し、それによって全系の励起状態、ひいては系の光学応答も異なってくる。以下では例とし

て、各サイトの遷移双極子が系の方向に平行な場合および垂直な（かつ同一平面内にある）場合のそれについて、励起状態の遷移双極子モーメント、そして光学吸収を計算する。

【0073】

平行な場合

便宜のため、 $\mathbf{r}_j = (j \mathbf{a}, 0, 0)$ となるように座標原点をとる。このことで一般性は失われない。以下では簡単な場合として、各サイトでの遷移双極子が同一である状況を考え、サイト j の遷移双極子を

【数27】

$$\mathbf{d}_{e_j, g_j} = (d, 0, 0)$$

とする。この場合、式(10)より、式(9)に現れる遷移双極子相互作用は、次のように与えられる。

【数28】

$$V^{dd}(e_j, g_j; g_k, e_k) = -2V_d(j, k) \quad (13)$$

ここに、 $V_d(j, k)$ は、

【数29】

$$V_d(j, k) = \frac{|d|^2}{4\pi\epsilon|\mathbf{r}_{jk}|^3} \quad (14)$$

で与えられる。

【0074】

$N=2$ のとき、式(8)を解くと、系は次の二つの励起状態を持つことがわかる。

【数30】

$$|\Psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|e_1g_2\rangle + |g_1e_2\rangle), |\Psi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|e_1g_2\rangle - |g_1e_2\rangle) \quad (15)$$

各々の励起エネルギーは次のとおりである。

【数31】

$$\begin{aligned} E_1 &= E_g - 2V_d(1, 2) \\ E_2 &= E_g + 2V_d(1, 2) \end{aligned} \quad (16)$$

各状態間の遷移双極子モーメントを式(11)にしたがって計算する。例として、 $|\Psi_0\rangle$ から $|\Psi_1\rangle$ への遷移に対応する d_{10} は、以下のように計算される。

【数32】

$$\begin{aligned} d_{10} &= \langle \Psi_1 | (|g_1g_2\rangle \mathbf{d}_{g_1, e_1} \langle e_1g_2| + |g_1e_2\rangle \mathbf{d}_{g_2, e_2} \langle g_1e_2| \\ &\quad + |e_1g_2\rangle \mathbf{d}_{e_1, g_1} \langle g_1g_2| + |g_1e_2\rangle \mathbf{d}_{e_2, g_2} \langle g_2g_2|) | \Psi_0 \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle e_1g_2| + \langle g_1e_2|) (\mathbf{d}_{e_1, g_1} |g_1g_2\rangle + \mathbf{d}_{e_2, g_2} |g_2g_2\rangle) \langle g_1g_2|g_1g_2\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{d}_{e_1, g_1} + \mathbf{d}_{e_2, g_2}) \\ &= (\sqrt{2}d, 0, 0) \end{aligned} \quad (17)$$

ほぼ同様にして、以下が得られる。

【数33】

$$\begin{aligned}\mathbf{d}_{00} &= \mathbf{d}_{11} = \mathbf{d}_{22} = (0, 0, 0) \\ \mathbf{d}_{01} &= (\mathbf{d}_{10})^* = (\sqrt{2}d^*, 0, 0) \\ \mathbf{d}_{20} &= \mathbf{d}_{02} = (0, 0, 0) \\ \mathbf{d}_{21} &= \mathbf{d}_{12} = (0, 0, 0)\end{aligned}\tag{18}$$

したがって、光学活性な状態の励起エネルギーは E_g より低エネルギー側にシフトする。直感的には、軸に平行な2本の遷移双極子を並べるとき、同じ符号の電荷を向かい合わせるよりも、逆の電荷を向かい合わせる方がクーロン相互作用エネルギーが低くなる。前者の配置では有限の遷移双極子モーメントが残るが、後者の配置では遷移双極子モーメントが打ち消しあってゼロとなるのである。

【0075】

垂直な場合

遷移双極子が互いに平行であり、したがって同一平面内にある場合を考える。この場合、一般性を失うことなく、 $\mathbf{d}_j = (0, d, 0)$ ($j = 1, \dots, N$) とおける。式(9)の遷移双極子相互作用は、次式で与えられる。

【数34】

$$V^{dd}(e_j, g_j; g_k, e_k) = +V_d(j, k)\tag{19}$$

ここに、 V_d は式(14)と同じである。 $N = 2$ のとき、系は式(15)の励起状態を持ち、各々の励起エネルギーおよび遷移双極子は、次のとおりである。

【数35】

$$\begin{aligned}E_1 &= E_g + V_d(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ E_2 &= E_g - V_d(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\end{aligned}\tag{20}$$

$$\mathbf{d}_{00} = \mathbf{d}_{11} = \mathbf{d}_{22} = (0, 0, 0)$$

$$\mathbf{d}_{10} = (0, \sqrt{2}d, 0), \quad \mathbf{d}_{01} = (0, \sqrt{2}d^*, 0)\tag{21}$$

$$\mathbf{d}_{20} = \mathbf{d}_{02} = (0, 0, 0)$$

$$\mathbf{d}_{21} = \mathbf{d}_{12} = (0, 0, 0)$$

したがって、光学活性な状態の励起エネルギーは E_g より高エネルギー側にシフトする。高エネルギー状態の方が光学活性である。この場合も、上記の平行な場合と同様、直感的に理解できる。すなわち、遷移双極子が逆向きに並び、遷移双極子モーメントが打ち消しあってゼロとなる配置の方が、電荷間の反発が小さくなるために、エネルギーが低くなる。

【0076】

光学吸収

入射光の電場を \mathbf{E} 、これにより誘起される分極を \mathbf{P} とする。光学感受率 χ は、次式で定義される。

【数36】

$$\mathbf{P} = \epsilon\chi\mathbf{E}\tag{22}$$

電場が強くない場合、光学感受率 χ は線形応答の範囲で記述することができる。入射光のエネルギーを ω 、偏光方向を α ($= x, y, z$) としたとき、 χ は次式で与えられる。

【数37】

$$\chi(\omega) = \frac{1}{\epsilon N} \sum_{\nu=1}^N \left[\frac{|d_{\nu 0}^\alpha|^2}{E_\nu - i\hbar\omega - i\hbar/\tau_\nu} + \frac{|d_{\nu 0}^\alpha|^2}{E_\nu + i\hbar\omega + i\hbar/\tau_\nu} \right]\tag{23}$$

ここに、

【数38】

$d_{\nu 0}^{\alpha}, E_{\nu}$

はそれぞれ基底状態0から励起状態 ν への遷移双極子モーメントの α 成分および励起エネルギーを、

【数39】

τ_{ν}

は励起状態 ν の緩和時間を表す。Nは状態の総数である。光吸収は $I m \chi (\omega)$ で与えられる。

【0077】

一般に、軸の方向に平行な遷移双極子を配置した系では、光学活性な励起状態のエネルギーは低エネルギー側にシフトし（図14）、軸の方向に垂直な遷移双極子を配置した系では、光学活性な励起状態のエネルギーは高エネルギー側にシフトする（図15）。

以上のように、この第1の実施形態によれば、従来にない新規な動作原理に基づく、励起子の整流素子を実現することができる。

【0078】

次に、この発明の第2の実施形態について説明する。

この第2の実施形態においては、第1の実施形態による整流素子を用いてイオンセンサ素子を構成する場合について説明する。

図16Aは第1の実施形態の図3Bと同じ図であるが、この整流素子の接合部位に相当するメソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン3量体の中央部のポルフィリン環がZ_nを中心金属として有するか否かにより、励起子の整流効果が変化する。すなわち、図16Aに示す状態においては、メソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン3量体の中央部のポルフィリン環がZ_nを中心金属として有するが、図16Bに示すようにメソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン3量体の中央部のポルフィリン環がZ_nを中心金属として有さないと、これらの二つの状態間では励起子の整流効果が異なる。この原理を用いてイオンセンサ機能を実現することができる。

その他のことは第1の実施形態と同様であるので、説明を省略する。

この第2の実施形態によれば、従来にない新規な動作原理に基づくイオンセンサ素子を実現することができる。

【0079】

次に、この発明の第3の実施形態について説明する。

この第3の実施形態においては、第1の実施形態による整流素子を用いてスイッチ素子を構成する場合について説明する。

第2の実施形態においては、第1の実施形態による整流素子の接合部位に相当するメソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン3量体の中央部のポルフィリン環がZ_nを中心金属として有するか否かにより励起子の整流効果が変化することを利用してイオンセンサ素子を実現することができることを述べたが、この第3の実施形態においては、この原理を利用して、イオンによる整流制御が可能なスイッチ素子を構成する。すなわち、図16Aに示す状態においては、メソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン3量体の中央部のポルフィリン環がZ_nを中心金属として有するが、図16Bに示すようにメソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン3量体の中央部のポルフィリン環がZ_nを中心金属として有さないと、これらの二つの状態間では励起子の整流効果が異なることから、その中央部のポルフィリン環へのZ_{n+2+}の出入りを制御することにより、励起子の整流効果を制御することができ、これによりスイッチ機能を得ることができる。

その他のことは第1の実施形態と同様であるので、説明を省略する。

この第3の実施形態によれば、従来にない新規な動作原理に基づくスイッチ素子を実現することができる。

【0080】

図17はこの発明の第4の実施形態を示す。この第4の実施形態においては、3つの直

線状の分子または組織体が接合している場合に生じる整流効果について説明する。

図17に示すように、この第4の実施形態においては、3つの同じ直線状の分子または分子組織体11を、全体としてT字形状をなすように接合して整流素子を構成している。

【0081】

この場合、もしも、分子または分子組織体11の長軸に対して垂直方向に偏極した励起子12の方が、平行方向に偏極した励起子12よりも高エネルギー準位の場合には、矢印Aのように移動して接合点に入った励起子12は、矢印Bおよび矢印Cのように分かれる確率が高くなる。この場合、もしも矢印B方向および矢印C方向について、分子または分子組織体11の構成要素の励起状態または励起子が同じエネルギー準位を有するのであれば、励起子12が矢印B方向と矢印C方向とに分岐する確率は等しい。これは、矢印A方向の分子または分子組織体11から、3つの分子または分子組織体11の矢印B方向および矢印C方向の結合部位を見た場合、その結合部位における接合が空間的に対称性を有するためである。

【0082】

一方、図18に示すように、もしも、分子または分子組織体11の長軸に対して垂直方向に偏極した励起子12の方が、平行方向に偏極した励起子12よりも高エネルギー準位の場合に、矢印Aの方向に移動して接合点に入った励起子12は、矢印Bおよび矢印Cのように分かれる確率が高くなる。ただし、この場合、矢印B方向および矢印C方向に分かれる確率は互いに等しくない。これは、矢印A方向の分子または分子組織体11から、3つの分子または分子組織体11の矢印B方向および矢印C方向の結合部位を見た場合、その結合部位における接合が空間的に非対称性を有するためである。

【0083】

次に、この整流素子の具体的な構造例について説明する。

図19はメソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン4量体を示す。このメソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン4量体を起点とすることにより、全体としてT字形状をなすように3つの方向にそれぞれ配位結合によって直線状分子組織体を形成することができ、図17または図18に示す整流素子を構成することができる。直線状部位のビルディングブロックとして、図3Cに示すメソ結合直線型イミダゾリルポルフィリン3量体あるいは図2Aに示すメソ結合イミダゾリルポルフィリン2量体を用いることができることは、第1の実施形態と同様である。

その他のことは第1の実施形態と同様であるので、説明を省略する。

この第4の実施形態によれば、従来にない新規な動作原理に基づく整流素子を実現することができる。

【0084】

次に、この発明の第5の実施形態について説明する。

この第5の実施形態においては、第4の実施形態による整流素子を用いてイオンセンサ素子を構成する場合について説明する。

図19に示す整流素子の接合部位に相当するメソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン4量体の中央部のポルフィリン環がZnを中心金属として有するか否かにより、励起子の整流効果が変化する。すなわち、図19に示す状態においては、メソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン4量体の中央部のポルフィリン環がZnを中心金属として有するが、このメソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン4量体の中央部のポルフィリン環がZnを中心金属として有さないと、これらの二つの状態間では励起子の整流効果が異なる。この原理を用いてイオンセンサ機能を実現することができる。

その他のことは第1の実施形態と同様であるので、説明を省略する。

この第5の実施形態によれば、従来にない新規な動作原理に基づくイオンセンサ素子を実現することができる。

【0085】

次に、この発明の第6の実施形態について説明する。

この第6の実施形態においては、第4の実施形態による整流素子を用いてスイッチ素子

を構成する場合について説明する。

第5の実施形態においては、第4の実施形態による整流素子の接合部位に相当するメソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン4量体の中央部のポルフィリン環がZ_nを中心金属として有するか否かにより励起子の整流効果が変化することを利用してイオンセンサ素子を実現することができることを述べたが、この第6の実施形態においては、この原理を利用して、イオンによる整流制御が可能なスイッチ素子を構成する。すなわち、図19に示す状態においては、メソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン4量体の中央部のポルフィリン環がZ_nを中心金属として有するが、このメソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン4量体の中央部のポルフィリン環がZ_nを中心金属として有さないと、これらの二つの状態間では励起子の整流効果が異なることから、その中央部のポルフィリン環へのZ_n²⁺の出入りを制御することにより、励起子の整流効果を制御することができ、これによりスイッチ機能を得ることができる。

他のことは第1の実施形態と同様であるので、説明を省略する。

この第6の実施形態によれば、従来にない新規な動作原理に基づくスイッチ素子を実現することができる。

【0086】

図20はこの発明の第7の実施形態を示す。この第7の実施形態においては、4つの直線状の分子または組織体が互いに直角に接合している場合に生じる整流効果について説明する。

図20に示すように、この第7の実施形態においては、4つの同じ直線状の分子または分子組織体11を、全体として十字形状をなすように接合して整流素子を構成している。

【0087】

この場合、もしも、分子または分子組織体11の長軸に対して垂直方向に偏極した励起子12の方が、平行方向に偏極した励起子12よりも高エネルギー準位の場合には、矢印Aのように接合点に入った励起子は、矢印B、C、Dのように分かれれる。この場合、矢印C方向と矢印D方向とがエネルギー的に対称である場合には、矢印C方向と矢印D方向とに励起子12が分岐する確率は互いに等しい可能性が高く、励起子12が矢印B方向に分岐する確率は、これらとは等しくない可能性が高い。

【0088】

次に、この整流素子の具体的な構造例について説明する。

図21はメソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン5量体を示す。このメソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン5量体を起点とすることにより、全体として十字形状をなすように4つの方向にそれぞれ配位結合によって直線状分子組織体を形成することができ、図20に示す整流素子を構成することができる。直線状部位のビルディングブロックとして、図3Cに示すメソ結合直線型イミダゾリルポルフィリン3量体あるいは図2Aに示すメソ結合イミダゾリルポルフィリン2量体を用いることができることは、第1の実施形態と同様である。

他のことは第1の実施形態と同様であるので、説明を省略する。

この第7の実施形態によれば、従来にない新規な動作原理に基づく整流素子を実現することができる。

【0089】

次に、この発明の第8の実施形態について説明する。

この第8の実施形態においては、第7の実施形態による整流素子を用いてイオンセンサ素子を構成する場合について説明する。

図21に示す整流素子の接合部位に相当するメソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン5量体の中央部のポルフィリン環がZ_nを中心金属として有するか否かにより、励起子の整流効果が変化する。すなわち、図21に示す状態においては、メソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン5量体の中央部のポルフィリン環がZ_nを中心金属として有するが、このメソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン5量体の中央部のポルフィリン環がZ_nを中心金属として有さないと、これらの二つの状態間では励起子の整流効果が異なる。

この原理を用いてイオンセンサ機能を実現することができる。

その他のことは第1の実施形態と同様であるので、説明を省略する。

この第8の実施形態によれば、従来にない新規な動作原理に基づくイオンセンサ素子を実現することができる。

【0090】

次に、この発明の第9の実施形態について説明する。

この第9の実施形態においては、第7の実施形態による整流素子を用いてスイッチ素子を構成する場合について説明する。

第8の実施形態においては、第7の実施形態による整流素子の接合部位に相当するメソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン5量体の中央部のポルフィリン環がZnを中心金属として有するか否かにより励起子の整流効果が変化することを利用してイオンセンサ素子を実現することができることを述べたが、この第9の実施形態においては、この原理を利用して、イオンによる整流制御が可能なスイッチ素子を構成する。すなわち、図21に示す状態においては、メソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン5量体の中央部のポルフィリン環がZnを中心金属として有するが、このメソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン5量体の中央部のポルフィリン環がZnを中心金属として有さないと、これらの二つの状態間では励起子の整流効果が異なることから、その中央部のポルフィリン環へのZn²⁺の出入りを制御することにより、励起子の整流効果を制御することができ、これによりスイッチ機能を得ることができる。

その他のことは第1の実施形態と同様であるので、説明を省略する。

この第9の実施形態によれば、従来にない新規な動作原理に基づくスイッチ素子を実現することができる。

【0091】

次に、この発明の第10の実施形態について説明する。

この第10の実施形態においては、第1～第9の実施形態において、整流素子を構成する分子または分子組織体間に抵抗素子を挿入する場合について説明する。

すなわち、この第10の実施形態においては、図22Aに示すように隣接する分子または分子組織体11同士を直接結合するのではなく、図22Bに示すように隣接する分子または分子組織体11間に抵抗素子16を挿入して結合することにより、この抵抗素子16の両端の分子または分子組織体11間の間隔を静的に変化（この場合は増加）させる。図22Aおよび図22Bにおいて、分子または分子組織体11に記載された矢印は遷移双極子モーメントを示す（以下の図24Aおよび図24Bにおいても同様）。抵抗素子16としては、例えば、両端の分子または分子組織体11と共有結合可能な別の分子または分子組織体、特に有機分子または有機分子組織体が用いられる。

【0092】

抵抗素子16の両端の分子または分子組織体11間の間隔の変化により、励起子状態における抵抗素子16の近傍の遷移双極子モーメントの振幅が変化し、励起移動に対して抵抗として作用する。また、励起子状態全体の遷移双極子モーメントも変化するため、電磁波（例えば、光、特に可視光）の照射により励起可能な励起子状態の数が変化する。

図23に、整流素子に抵抗素子16を挿入した構造の具体例を示す。この例では、整流素子を構成する分子または分子組織体11としてポルフィリン分子を用い、抵抗素子16としてベンゼンを用いている。

【0093】

この第10の実施形態によれば、例えば同一の分子または分子組織体11、例えば有機分子を複数結合して整流素子を構成する場合には、それらの結合距離は一定であり、したがって隣接する分子または分子組織体11間の遷移双極子相互作用は同じ大きさであるのに対し、整流素子に抵抗素子16を挿入して結合しているので、この抵抗素子16の両端の分子または分子組織体11間の距離を変化させることができ、それによって励起子状態の形成、ひいては励起移動の制御が可能となる。

【0094】

次に、この発明の第11の実施形態について説明する。

この第11の実施形態においても、第10の実施形態と同様に、整流素子を構成する分子または分子組織体間に抵抗素子を挿入する場合について説明する。

すなわち、この第11の実施形態においては、図24Aに示すように、隣接する分子または分子組織体11間に抵抗素子16を挿入して結合する。この場合、この抵抗素子16としては、例えば、両端の分子または分子組織体11と共有結合可能で、かつ、電磁波、例えば光の照射により立体構造が変化する別の分子または分子組織体、特に有機分子または有機分子組織体が用いられる。そして、電磁波の照射により、図24Aに示すように分子または分子組織体11および抵抗素子16が直線状に配置している状態から、図24Bに示すように抵抗素子16とその一端に結合した分子または分子組織体11との結合方向が抵抗素子16とその他端に結合した分子または分子組織体11との結合方向に対して折れ曲がった状態になることで、抵抗素子16の両端の分子または分子組織体11間の間隔が動的に変化（この場合は減少）する。

【0095】

抵抗素子16の両端の分子または分子組織体11間の間隔の変化により、励起子状態における抵抗素子16の近傍の遷移双極子モーメントの振幅が変化し、励起移動に対して抵抗として作用する。また、励起子状態全体の遷移双極子モーメントも変化するため、電磁波の照射により励起可能な励起子状態の数が変化する。

図25に、整流素子に抵抗素子16を挿入した構造の具体例を示す。この例では、整流素子を構成する分子または分子組織体11としてポルフィリン分子を用い、抵抗素子16としてシス、トランスの立体異性体があるアゾベンゼンを用いている。この場合、図24Aに示す状態から図24Bに示す状態への転移を起こさせるために照射する電磁波としては紫外光を用いることができ、逆の転移は可視光の照射または熱的に行うことができる。このアゾベンゼンのようにシストトランス転移を起こす結合を有する分子を用いる場合には、ある種の指示薬（メチルオレンジ、メチルイエロー、メチルレッドなど）のように、pHの値によって共役長を変化させるという手段を用いてもよい。

【0096】

この第11の実施形態によれば、例えば同一の分子または分子組織体11、例えば有機分子を複数結合して整流素子を構成する場合には、それらの結合距離は一定であり、したがって隣接する分子または分子組織体11間の遷移双極子相互作用は同じ大きさであるのに対し、整流素子に抵抗素子16を挿入して結合し、電磁波の照射などにより構造の変化を起こさせることでこの抵抗素子16の両端の分子または分子組織体11間の距離を変化させることができ、それによって励起子状態の形成、ひいては励起移動の制御が可能となる。

【0097】

以上、この発明の実施形態について具体的に説明したが、この発明は、上述の実施形態に限定されるものではなく、この発明の技術的思想に基づく各種の変形が可能である。

例えば、上述の実施形態において挙げた数値、構造、物質、原料、反応などはあくまで例に過ぎず、必要に応じて、これらと異なる数値、構造、物質、原料、反応などを用いてもよい。

【図面の簡単な説明】

【0098】

【図1】この発明の第1の実施形態による整流素子を示す略線図である。

【図2】この発明の第1の実施形態による整流素子の具体的な構造例を説明するための略線図である。

【図3】この発明の第1の実施形態による整流素子の具体的な構造例を説明するための略線図である。

【図4】この発明の第1の実施形態による整流素子の具体的な構造例を説明するための略線図である。

【図5】この発明の第1の実施形態による整流素子の作製に用いるポルフィリン系物

質の合成例を説明するための略線図である。

【図6】この発明の第1の実施形態による整流素子の作製に用いるポルフィリン系物質の合成例を説明するための略線図である。

【図7】この発明の第1の実施形態による整流素子の具体的な構造例を説明するための略線図である。

【図8】この発明の第1の実施形態による整流素子の具体的な構造例を説明するための略線図である。

【図9】この発明の第1の実施形態による整流素子の具体的な構造例を説明するための略線図である。

【図10】この発明の第1の実施形態による整流素子の入力端子の一例を説明するための略線図である。

【図11】この発明の第1の実施形態による整流素子の入力端子の一例を説明するための略線図である。

【図12】この発明の第1の実施形態による整流素子について行ったシミュレーションの結果を示す略線図である。

【図13】この発明の第1の実施形態による整流素子について行ったシミュレーションの結果を示す略線図である。

【図14】軸の方向に平行な遷移双極子を配置した系のエネルギー準位図を示す略線図である。

【図15】軸の方向に垂直な遷移双極子を配置した系のエネルギー準位図を示す略線図である。

【図16】この発明の第2の実施形態によるイオンセンサ素子の動作を説明するための略線図である。

【図17】この発明の第4の実施形態による整流素子を示す略線図である。

【図18】この発明の第4の実施形態による整流素子を示す略線図である。

【図19】この発明の第4の実施形態による整流素子の具体的な構造例を説明するための略線図である。

【図20】この発明の第7の実施形態による整流素子を示す略線図である。

【図21】この発明の第7の実施形態による整流素子の具体的な構造例を説明するための略線図である。

【図22】この発明の第10の実施形態による整流素子を説明するための略線図である。

【図23】この発明の第10の実施形態による整流素子の具体的な構造例を示す略線図である。

【図24】この発明の第11の実施形態による整流素子を説明するための略線図である。

【図25】この発明の第11の実施形態による整流素子の具体的な構造例を示す略線図である。

【符号の説明】

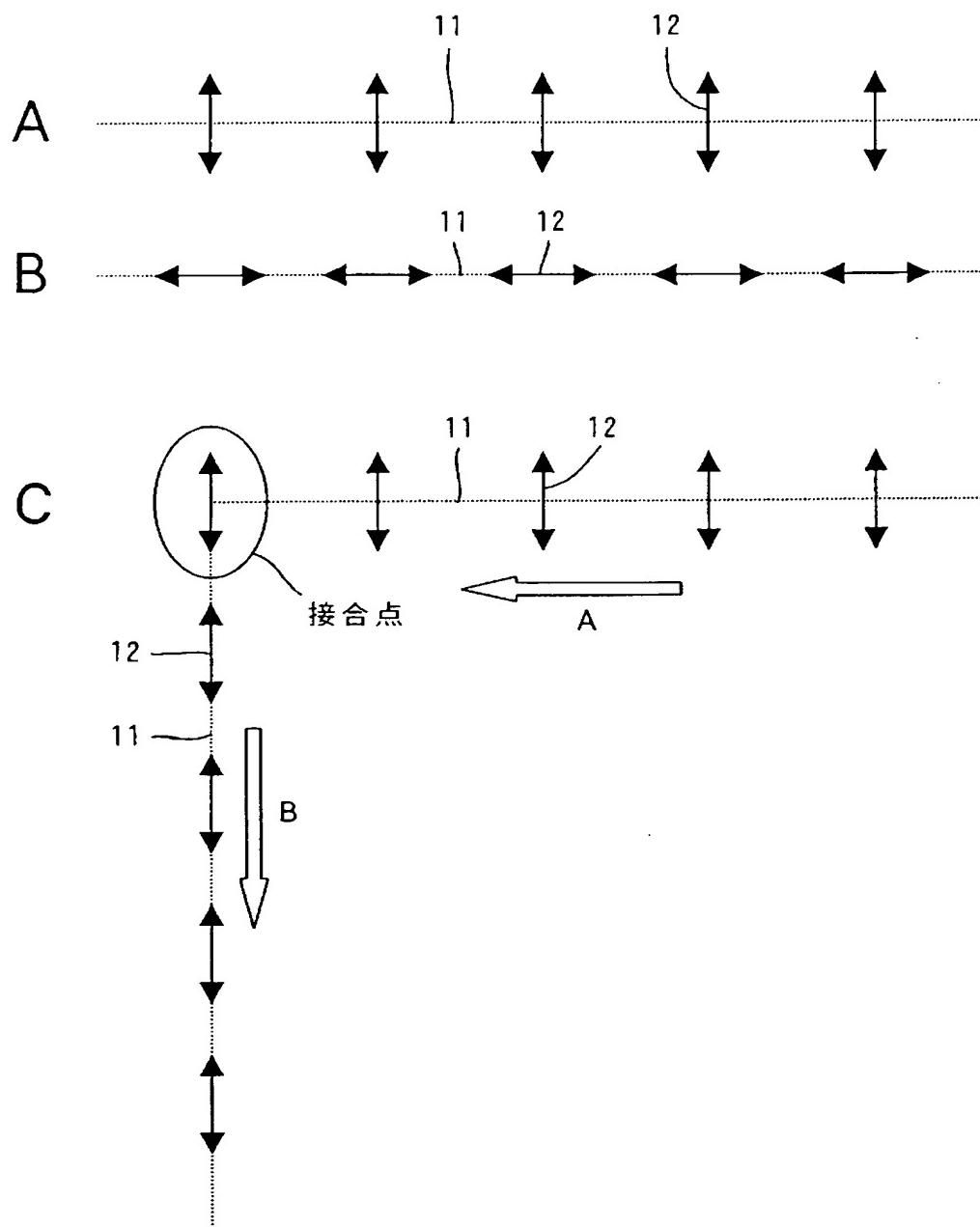
【0099】

1 1 …分子または分子組織体、 1 2 …励起子、 1 3 …金属薄膜、 1 4 …直角プリズム、
1 5 …光、 1 6 …抵抗素子

【書類名】 図面

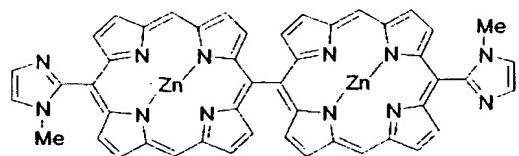
【図 1】

分子または分子組織体 励起子

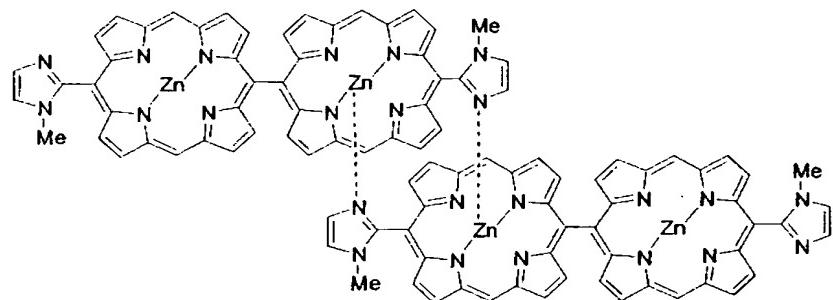


【図 2】

A



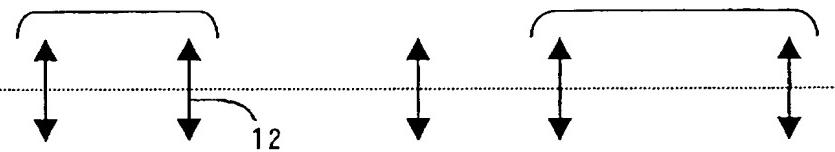
B



配位結合

メソ結合 2 量体

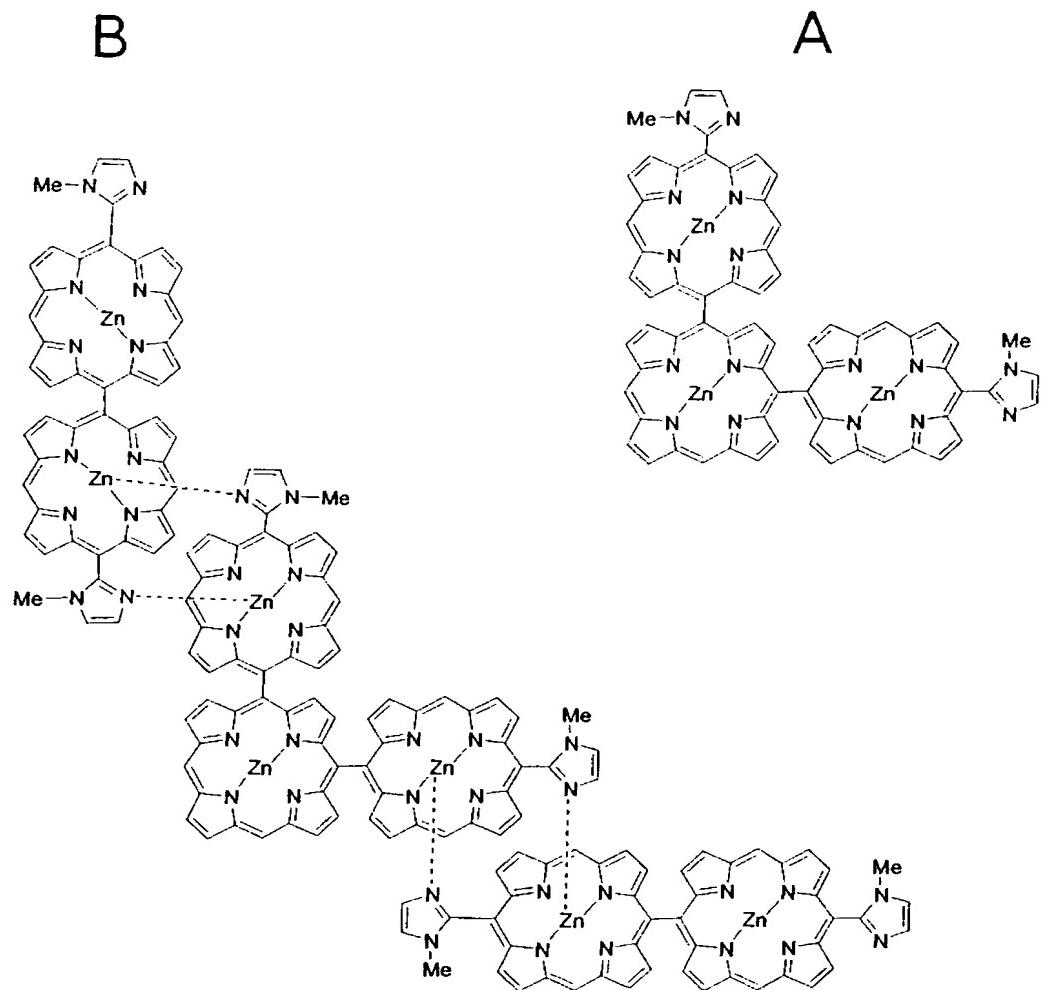
C



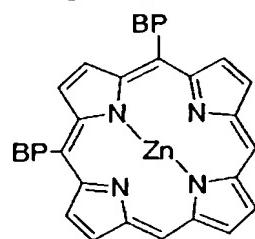
D



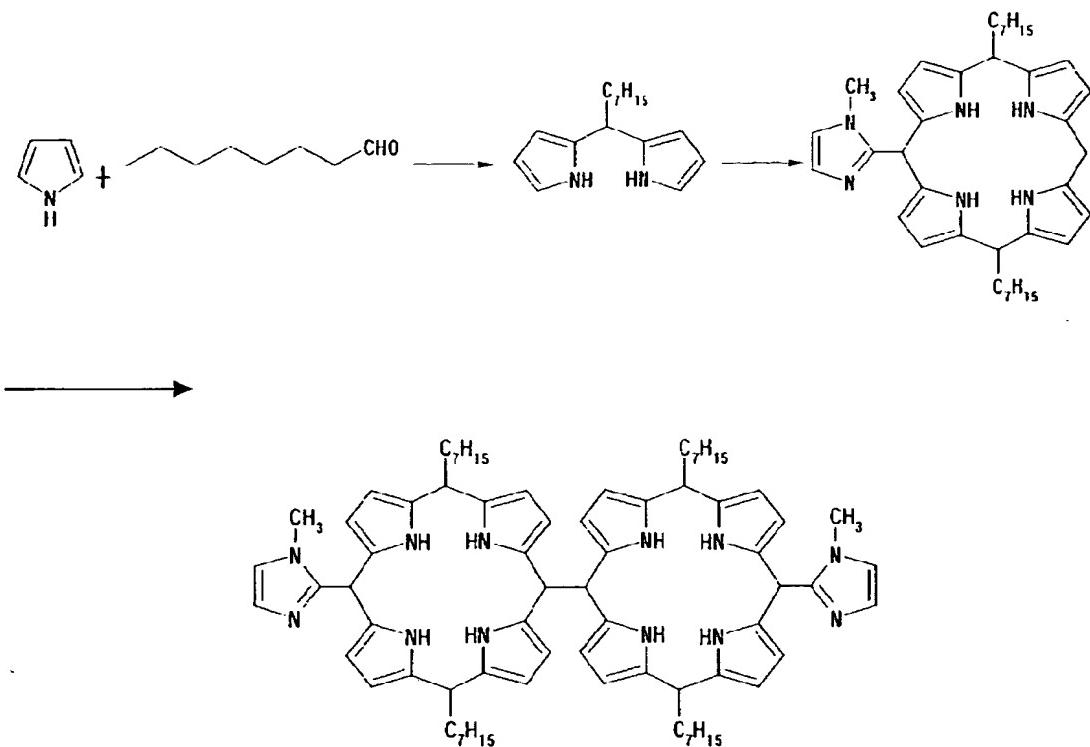
【図3】

**C**

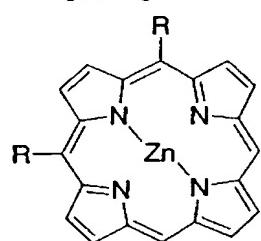
【図4】



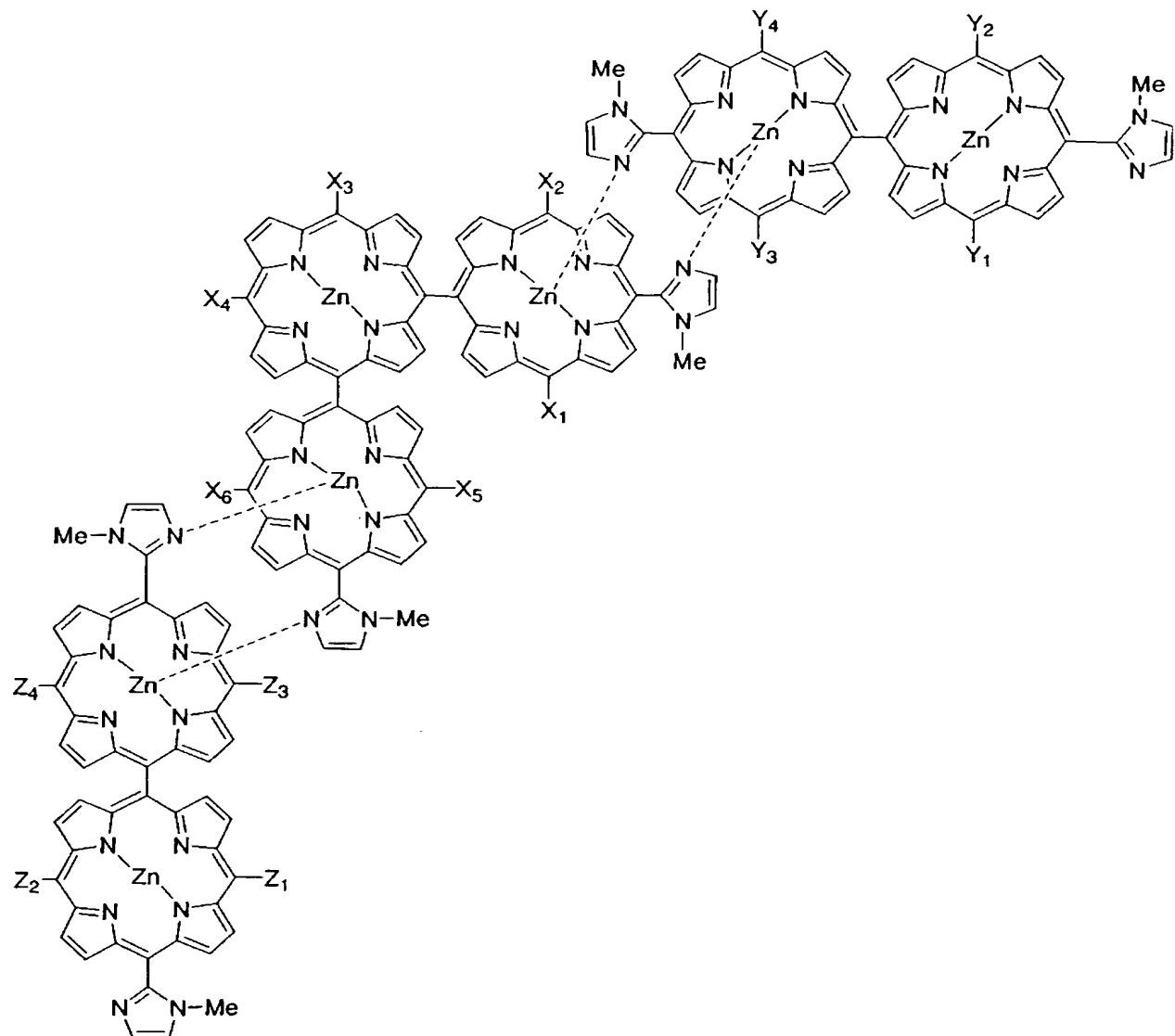
【図 5】



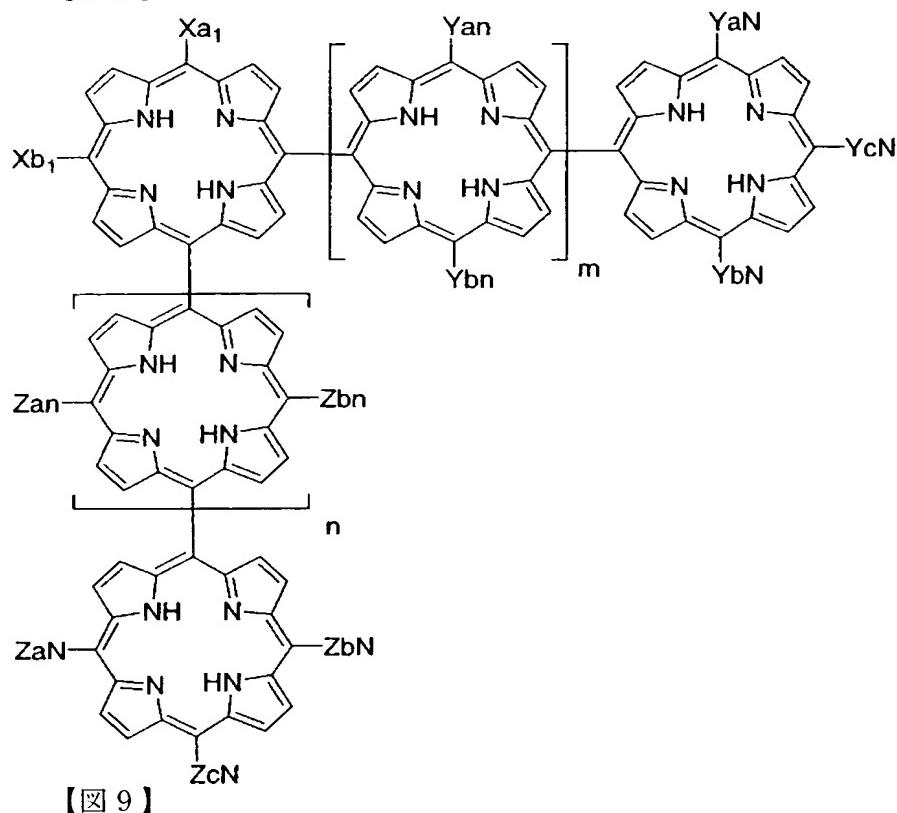
【図 6】



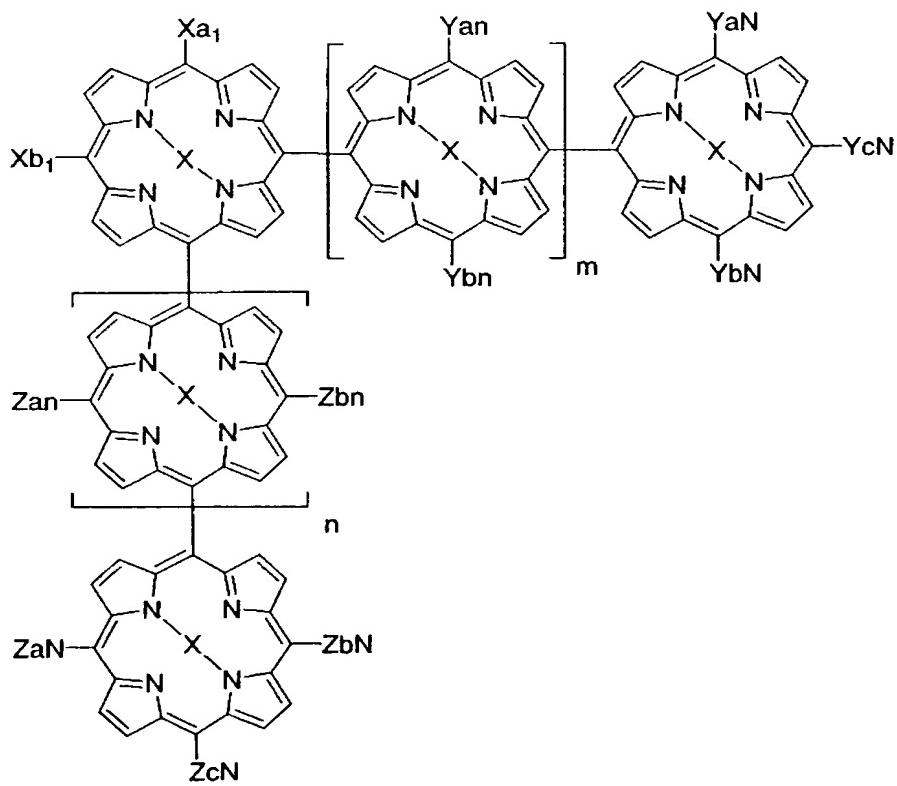
【図 7】



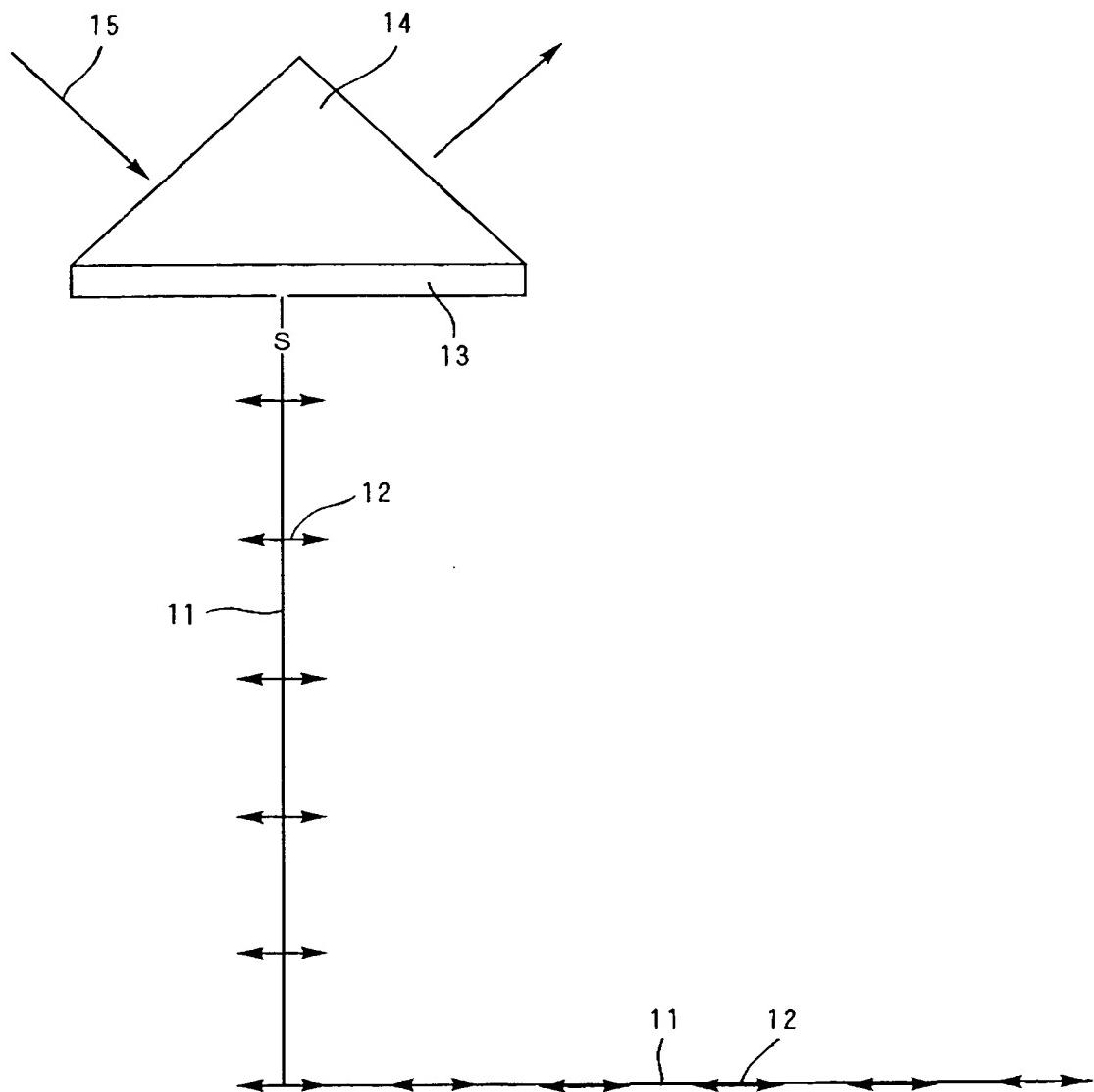
【図 8】



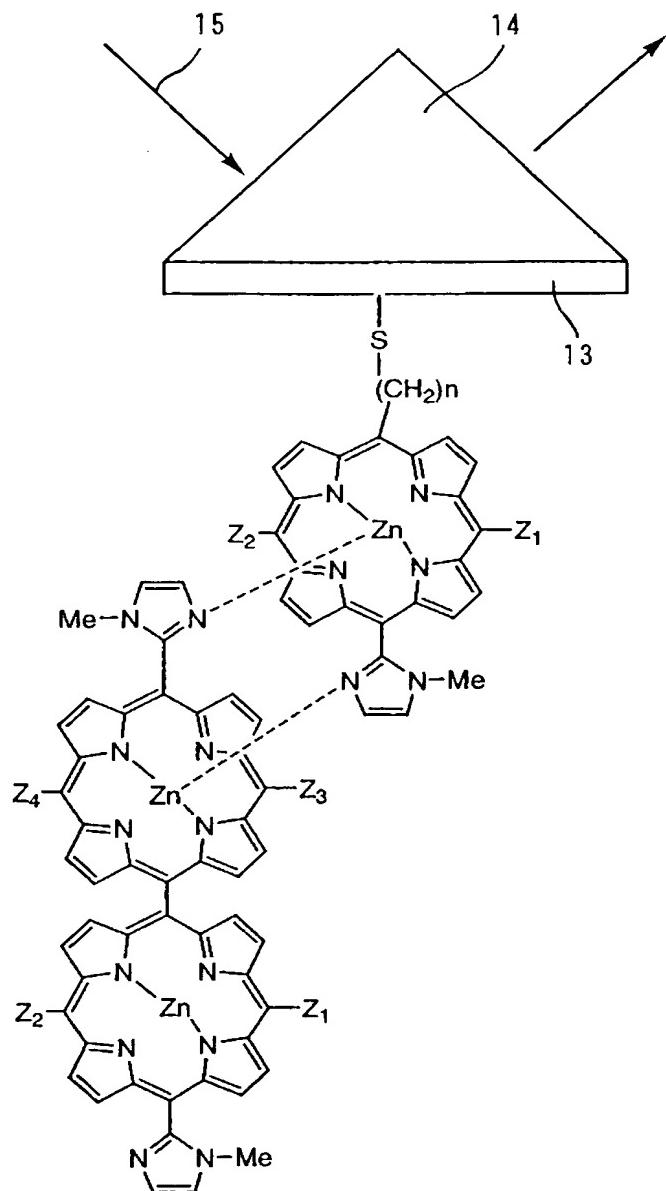
【図 9】



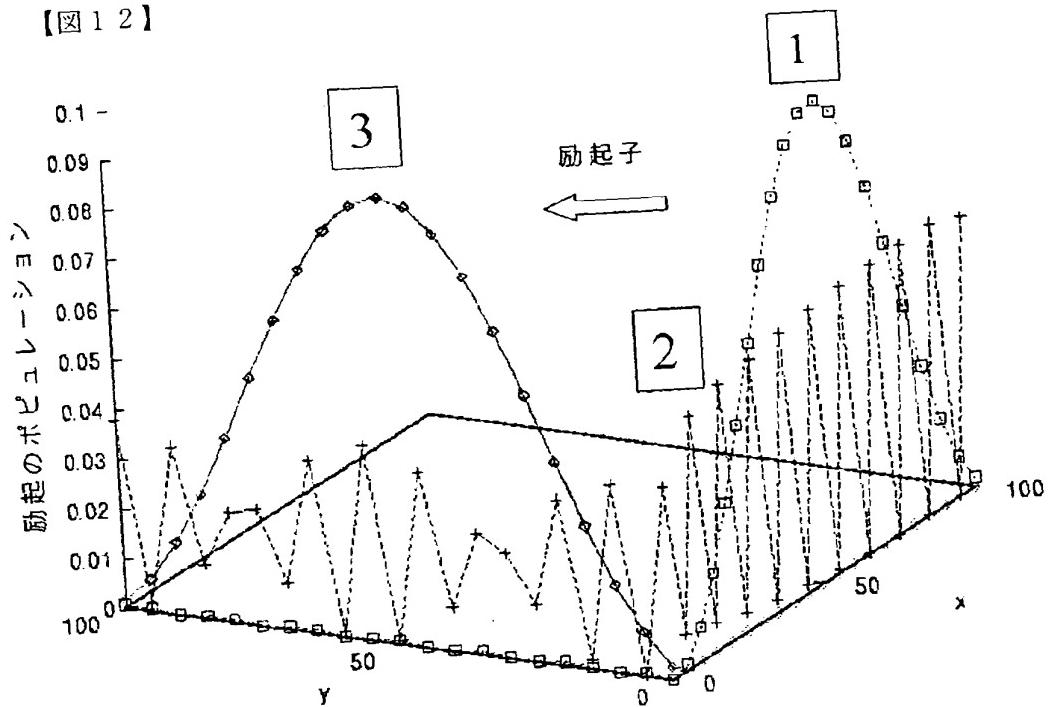
【図10】



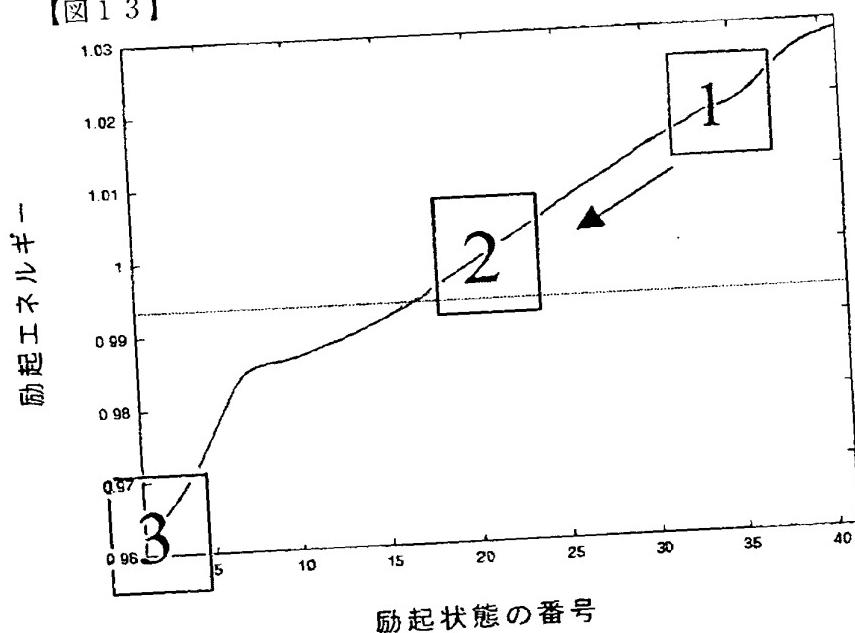
【図 11】



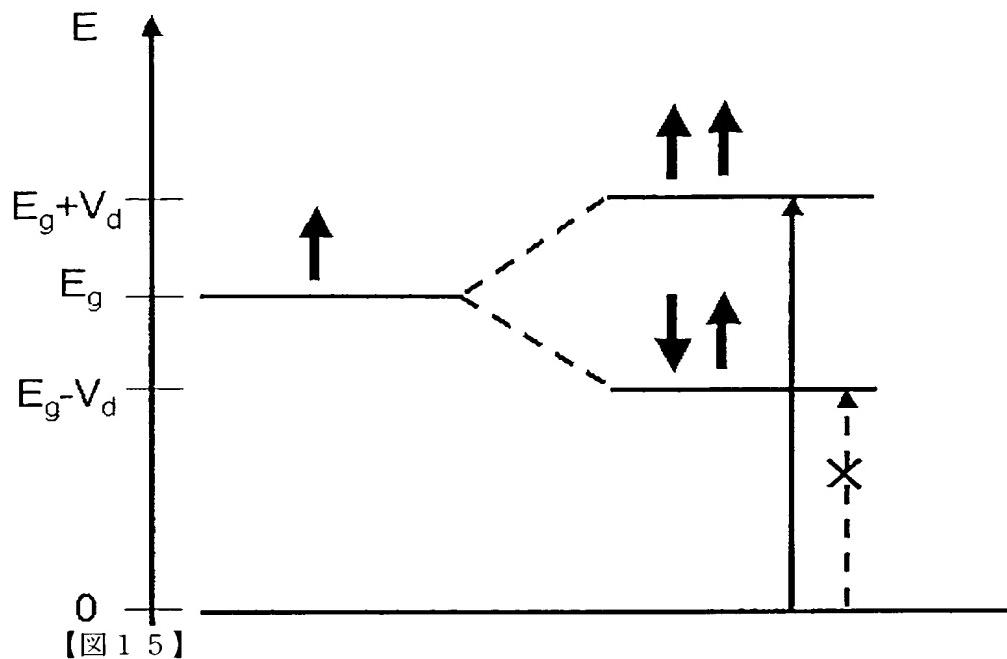
【図 1.2】



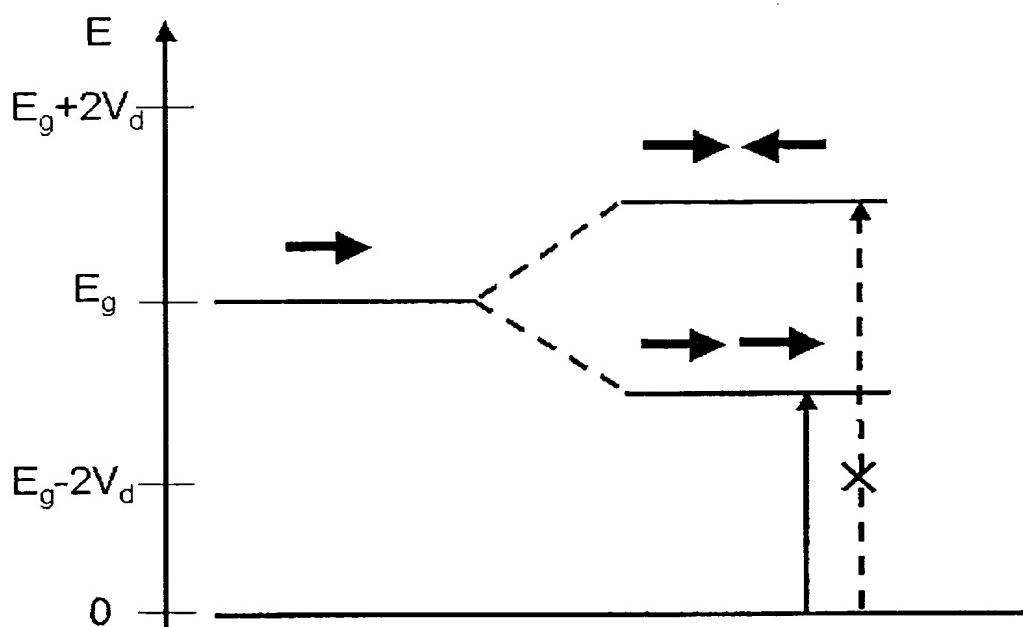
【図 1.3】



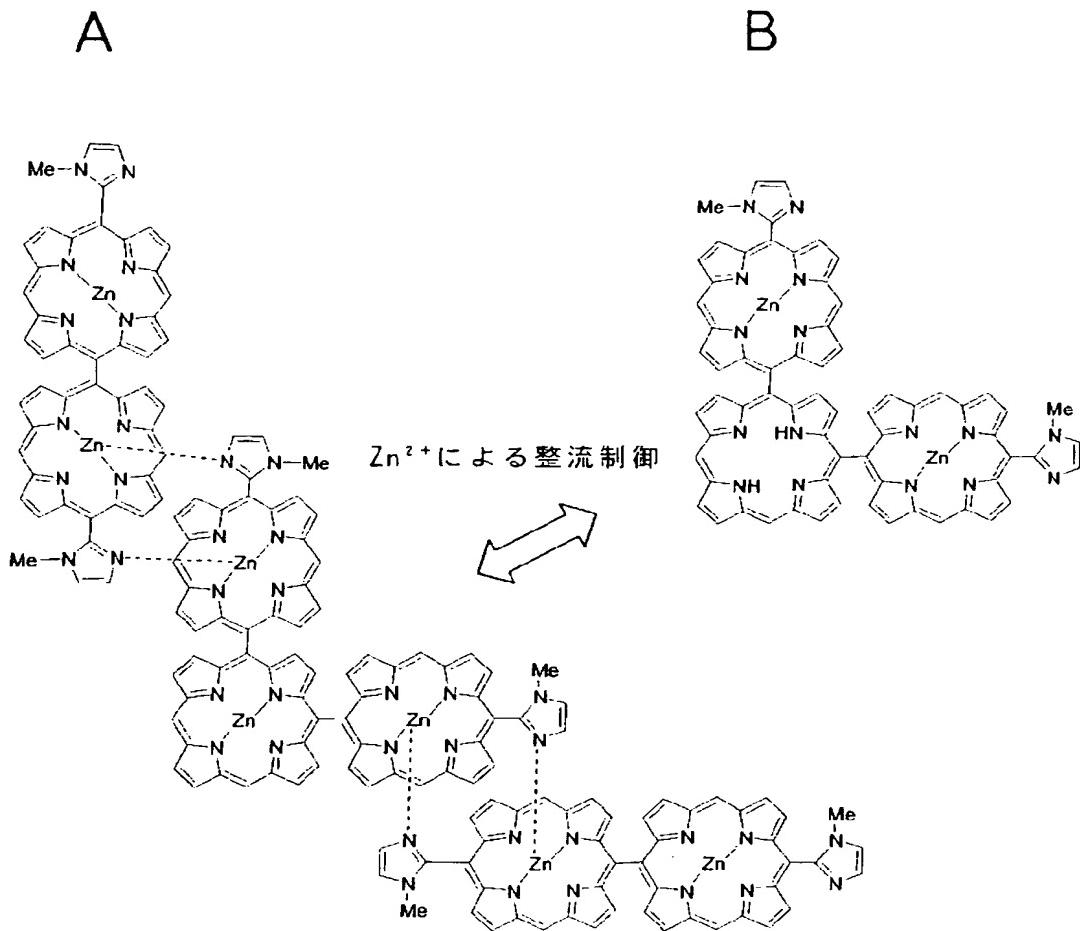
【図 14】



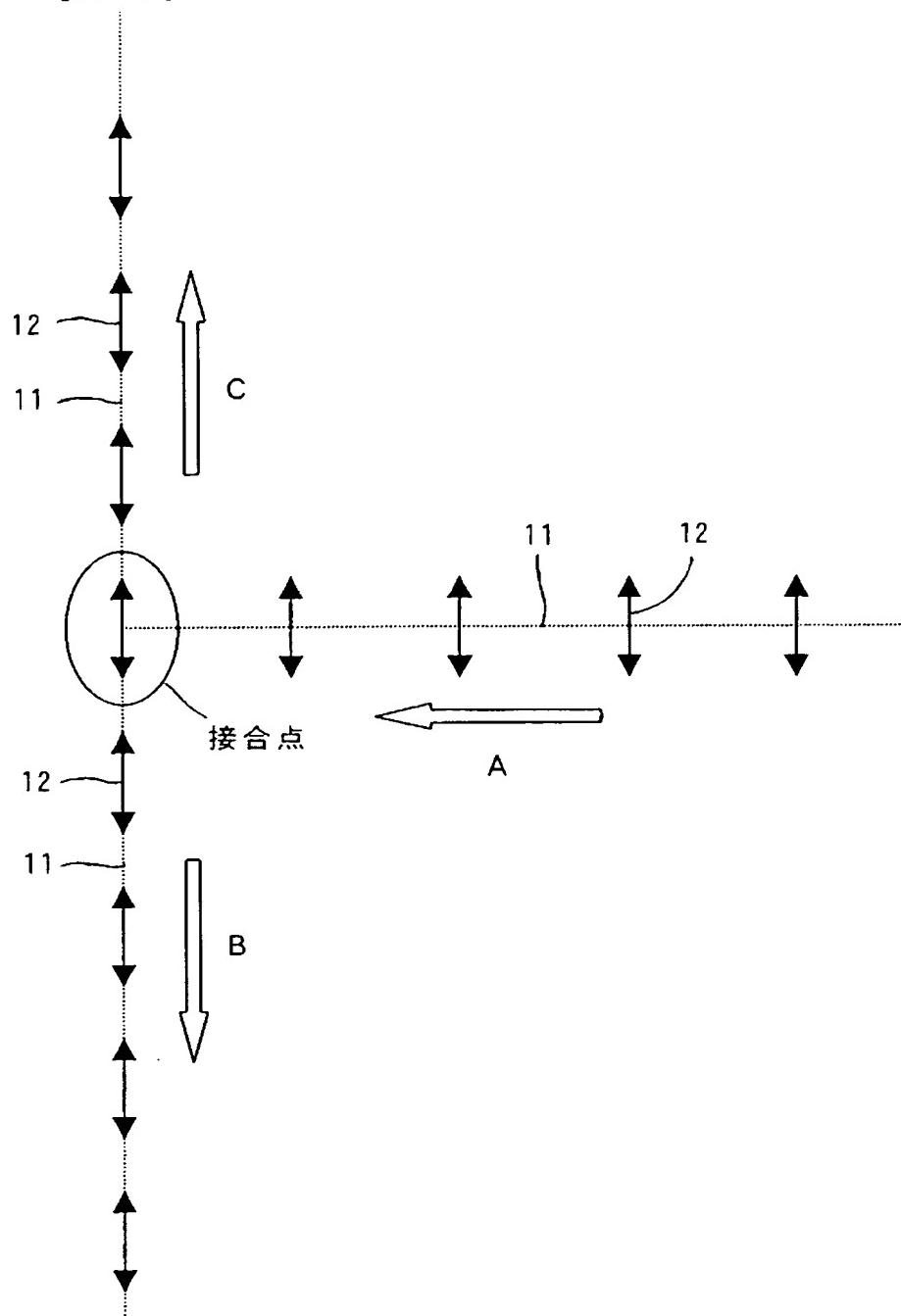
【図 15】



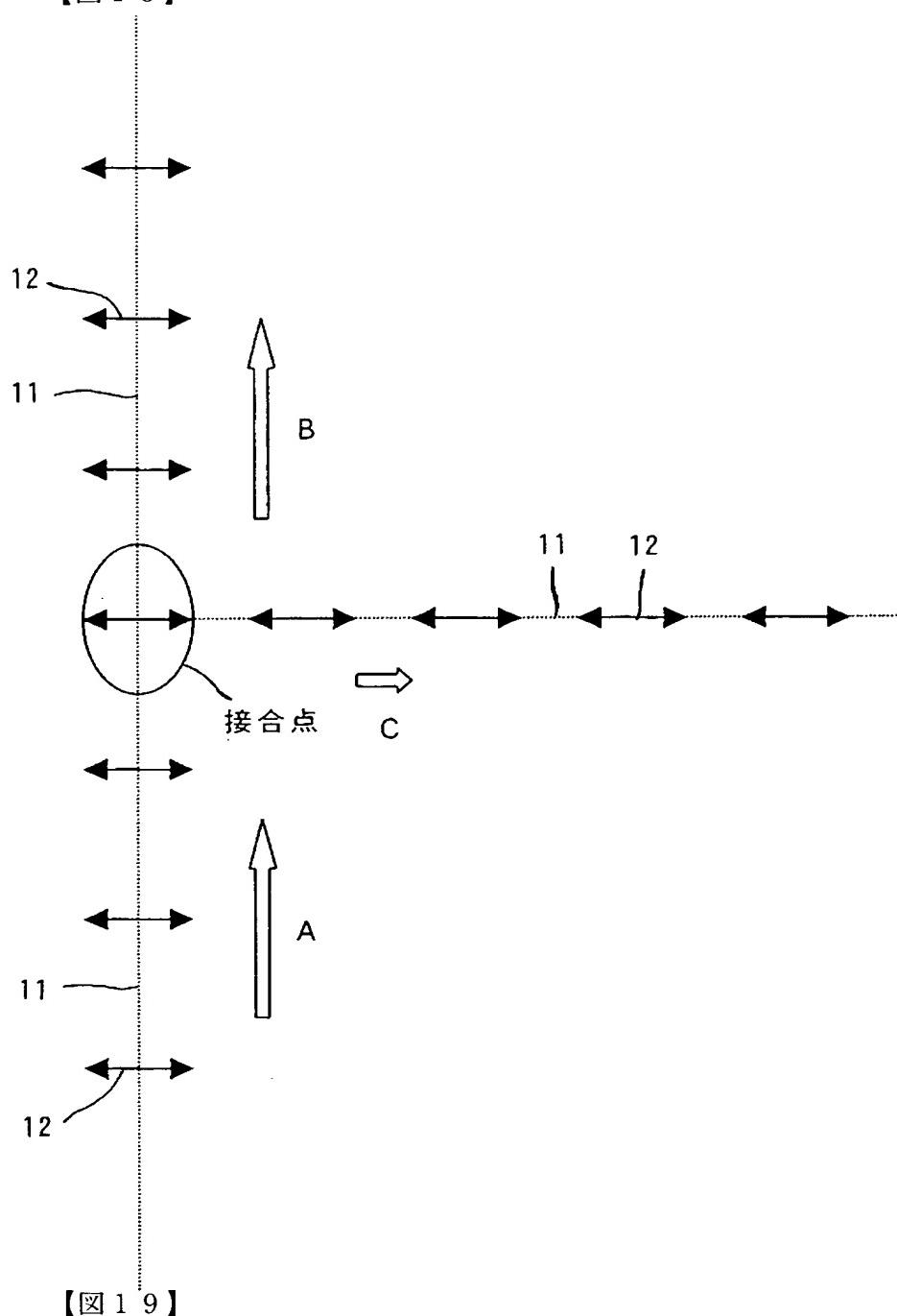
【図 16】



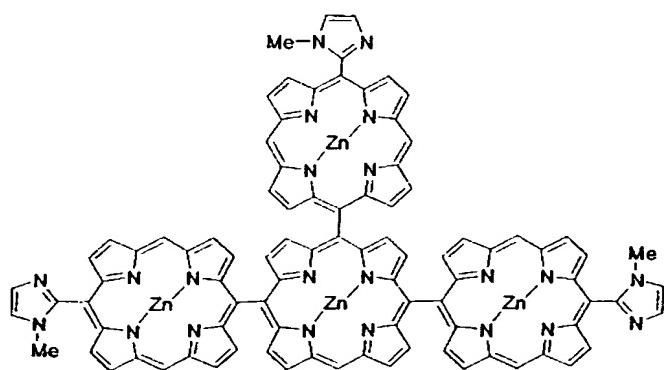
【図 17】



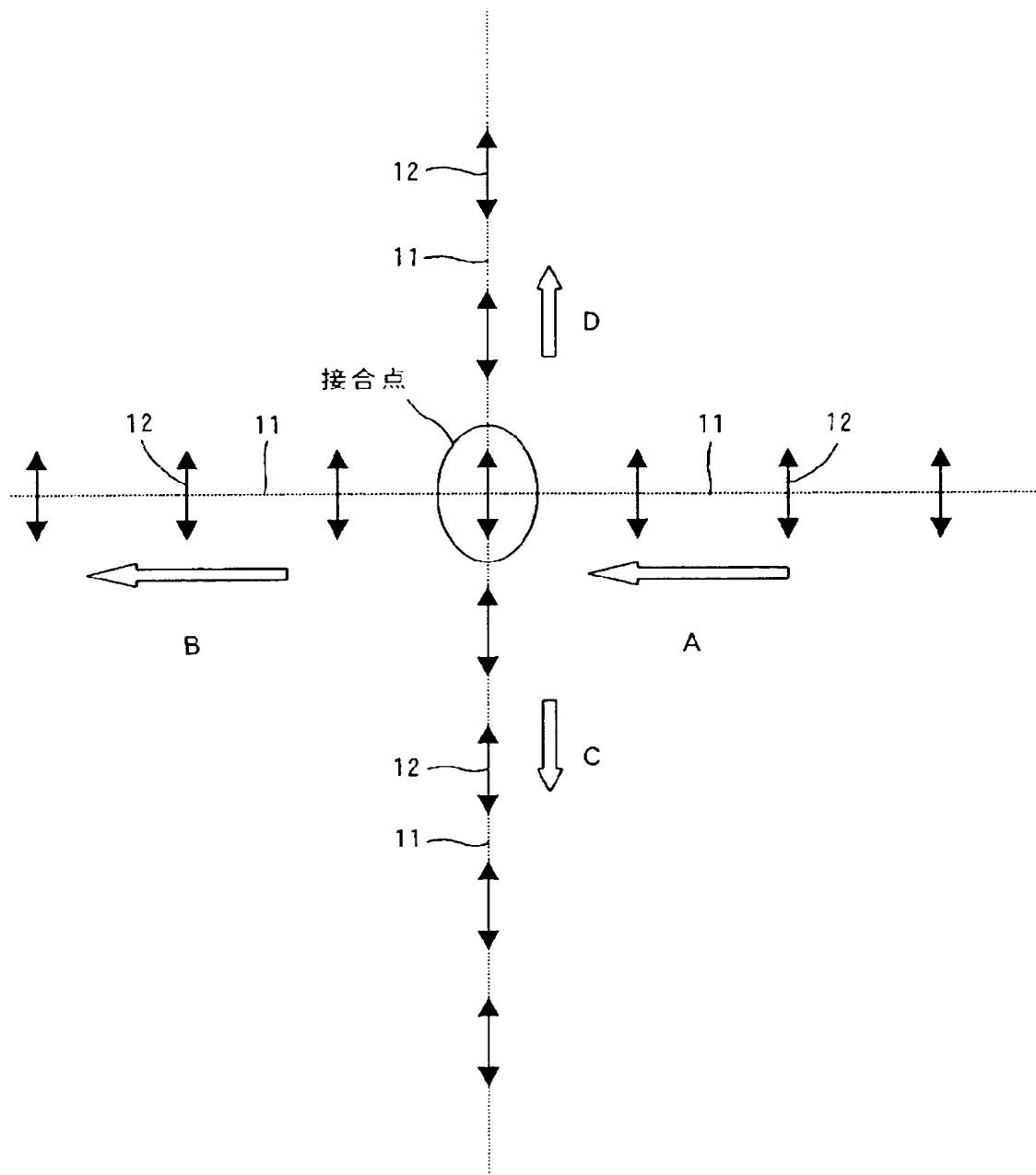
【図 18】



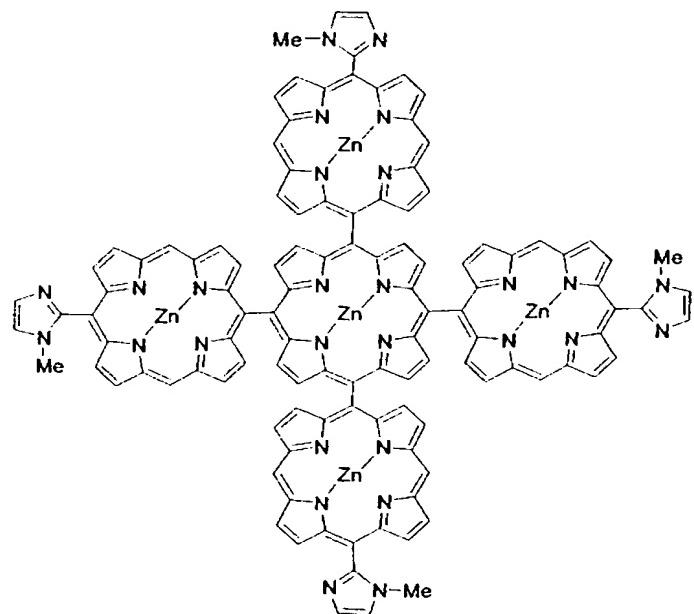
【図 19】



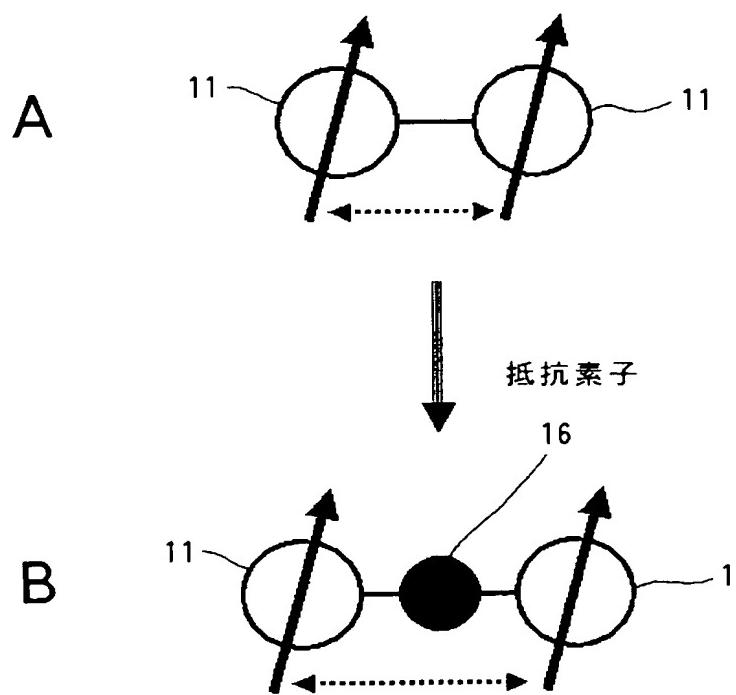
【図20】



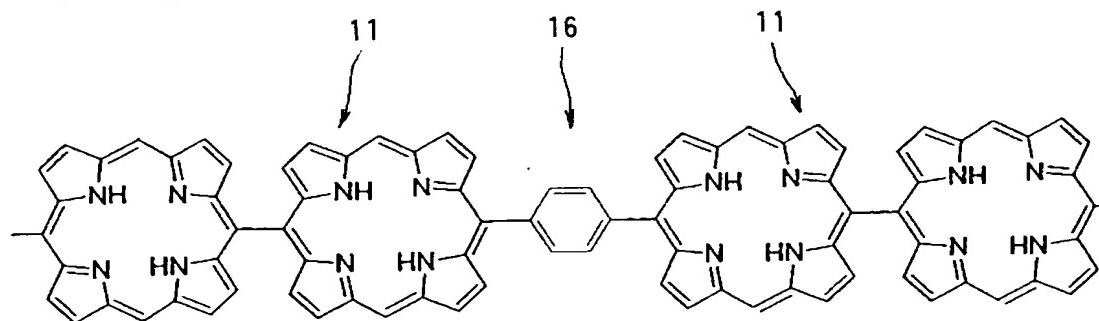
【図21】



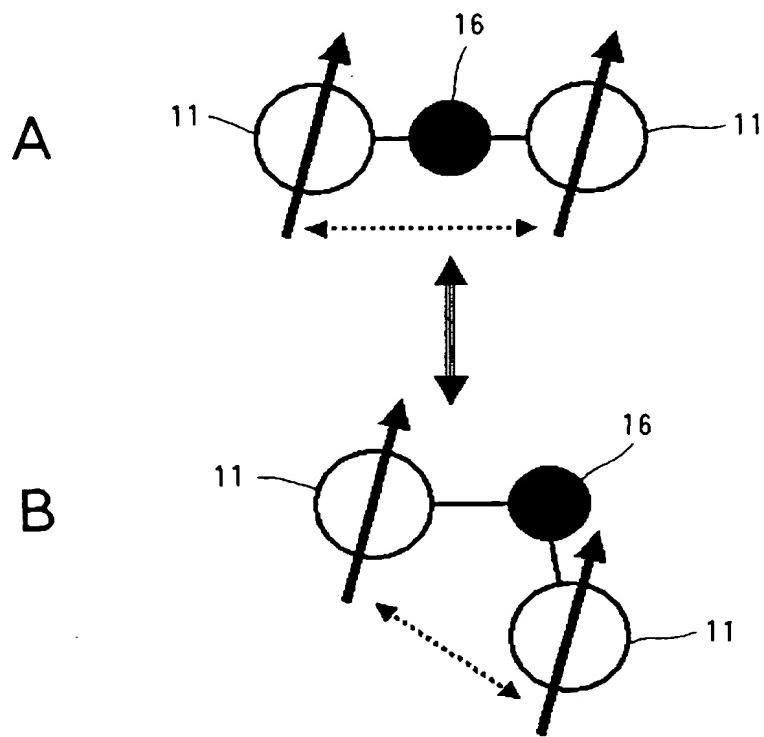
【図22】



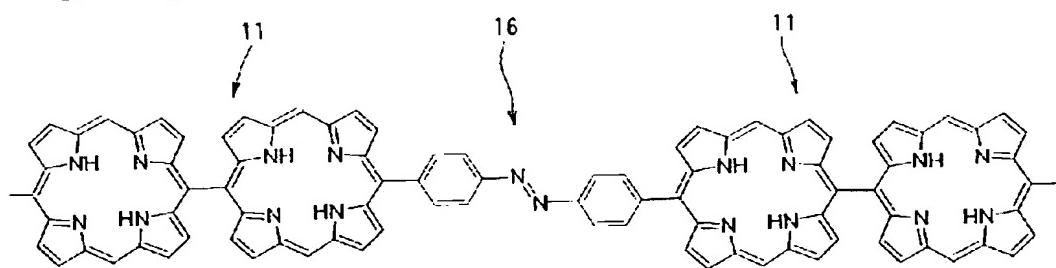
【図23】



【図24】



【図25】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 従来の分子エレクトロニクス素子と全く異なる新規な動作原理による整流素子、この整流素子を用いたセンサ素子およびスイッチ素子を提供する。

【解決手段】 2つ以上の分子または分子組織体11をある接合点において結合して整流素子を構成する。1つの分子または分子組織体から、結合している別の分子または分子組織体への励起状態または励起子の移動が、接合点での空間的非対称性を要因として非対称的に進行することを利用して、励起状態または励起子の移動に関する整流機能を得る。また、この整流機能に加えてその整流特性を制御することにより、イオンセンサ素子またはスイッチ素子を構成する。整流素子の途中に抵抗素子を挿入してもよい。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-279955
受付番号	50301233117
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年 7月30日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100082762

【住所又は居所】 東京都豊島区南池袋2丁目49番7号 池袋パークビル7階 杉浦特許事務所

杉浦 正知

【選任した代理人】

【識別番号】 100120640

【住所又は居所】 東京都豊島区南池袋2丁目49番7号 池袋パークビル7階 杉浦特許事務所

森 幸一

特願2003-279955

出願人履歴情報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都品川区北品川6丁目7番35号
氏名 ソニー株式会社